Über Methylendigallussäure.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

(Doktor Ingenieurs)

genehmigte

ACAD.
LUGD BAT
BIBL

DISSERTATION

vorgelegt von

Dipl.-Ing. ROBERT HÄUSSLER

aus München

Referent:
Prof. Dr. Gustav Schultz

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Juni 1912.

München

Buchdruckerei Weyrathers Nachf. (Inh. B. Anderl)

1912.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546317_0033

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von

Herrn Prof. Dr. GUSTAV SCHULTZ

im chem. techn. Laboratorium der **Kgl. Technischen Hochule zu München** ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn **Prof. Dr. G. Schultz,** für die mir von seiner Seite zuteil gewordene Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung Seite

Experimenteller Teil 18

Darstellung des Ausgangsmaterials . . . . . 18—27

I. Teil, Derivate der schwerlöslichen Methylendigallussäure . . . 28

Salze der schwerlöslichen Säure . . . . . 28—30

Anhydrid der schwerlöslichen Säure . . . . . 30—33

Acetylierung . . . . . 33—38

Versuche zur Verseifung des Hexaacetylmethyllendigallussäure-anhydrids . . . . . 38—40

Acetylierung des Anhydrids der schwerlöslichen Methylendigallussäure 40

Benzoylierung . . . . . 40—42

Abspaltung von CO_2 aus der schwerlöslichen Methylendigallussäure . . . . . 42—44

Methylierung der schwerlöslichen Säure . . . . . 44—48

Oxydation der schwerlöslichen Säure . . . . . 48—55

Acetylierung der Trioxyfluorondikarbonsäure 56

Benzolierung der Trioxfluorondikarbonsäure . . . . . 57—58

Reduktion der Trioxyfluorondikarbonsäure . . . . . 58—59

Bromierung unter zugleich verlaufender Oxydation und CO_2-Abspaltung . . . . . 60—65

Cinchoninsalz des Trioxybromfluorons . . . . . 65—66

II. Teil 67

Untersuchung der leichtlöslichen Methylendigallussäure . . 67—68

Salze der leichtlöslichen Säure . . . . . 68—70

Anhydrid der leichtlöslichen Säure . . . . . 70—72

Acetylierung der Säure . . . . . 72—74

Monomethylester der leichtlöslichen Säure . . . . . 74—76

Oxydation der leichtlöslichen Methylendigallussäure . . . 77—82

Bromierung unter zugleich verlaufender Oxydation der leichtlöslichen Säure . . . . . 82—86

Zusammenfassung . . . . . 86—91

Einleitung.

Bereits vor vierzig Jahren (1872) machte A. v. Baeyer die Wahrnehmung, daß sich mehrwertige Phenole bezw. deren Karbonsäure sehr leicht mit Formaldehyd kondensieren. Er verwendete dabei sozusagen Formaldehyd in statu nascendi, indem er mit Methylendiacetat in salzsaurer Lösung arbeitete. Neben anderen Kondensationsprodukten bekam Baeyer aus Gallussäure und Methylendiacetat einen amorphen Körper,[1]) der sich durch Kochen mit Alkohol und Eingießen in Wasser in farblose Nadeln verwendete.

Neunzehn Jahre später (1891) befaßte sich Kleeberg mit diesen Kondensationsprodukten. Er erhielt aus Gallussäure und Formaldehyd einen Körper, den er als amorph und schwerlöslich in Wasser beschrieb und von welchem er zwecks Analyse das Phenylhydrazinsalz darstellte.[2])

Beide, sowohl Kleeberg wie Baeyer deuteten den Kondensationsvorgang nicht richtig, irregeführt durch die von ihnen erhaltenen Analysenresultate, die für den Kohlenstoff zu hoch waren, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß die Polyoxydiphenylmethandikarbonsäuren äußerst leicht in ihre Anhydride übergehen, so daß man annehmen darf, daß wohl beide Autoren teilweise in Anhydrid übergegangene Substanz zur Analyse brachten.

---

[1]) A. Baeyer, Ber. d. D. Ch. Ges. V. 1094 u. 1096.

[2]) Kleeberg, Annalen 263, 285.

Später (1892) erhielten dann Noelting und Herzberg einen Kondensationskörper aus Phenol und Formaldehyd[1]) und im gleichen Jahre stellte auch Caro eine Anzahl von Polyoxydiphenylmethanen dar, um sie zur Gewinnung von Aurinen zu verwenden.[2])

Caro stellte folgende hierher gehörige Diphenylmethanderivate dar:

Aus 1 Mol Formaldehyd mit

1. 2 Mol Salizylsäure die Methylendisalizylsäure, (Dioxydiphenylmethandikarbonsäure)
2. 2 Mol Phenol das bereits von Noelting und Herzberg erhaltene Methylendiphenol (Dioxydiphenylmethan)
3. 2 Mol Resorcin das Methylendiresorcin (Tetraoxydiphenylmethan)
4. 2 Mol β-Resorcylsäure die Methylendiresorcylsäure (Tetraoxydiphenylmethandikarbonsäure),
5. 2 Mol Pyrogallol das Methylendipyrogallol, (Hexaoxydiphenylmethan) und
6. 2 Mol Gallussäure die Methylendigallussäure (Hexaoxydiphenylmethandikarboosäure).

In einer 1 Jahr später veröffentlichten Mitteilung beschrieb dann Caro auch das aus Formaldehyd und Brenzkatechin erhaltene Methylendibrenzkatechin.[3])

Während A. Baeyer bei seinen Arbeiten mehr die starke Reaktionsfähigkeit des Formaldehyds untersuchte, behandelte Caro wie schon oben erwähnt, diese Körper nur von dem Gesichtspunkte aus, wie sie sich mit einem weiteren Molekül eines Phenols zu Aurinen kondensieren, wovon er eine ganze Reihe verschiedener Kombinationen darstellte.

Mit der Konstitution der oben angeführten Diphenylmethanabkömmlinge beschäftigte sich zum erstenmal eingehender Möhlau zusammen mit Koch und Kahl,

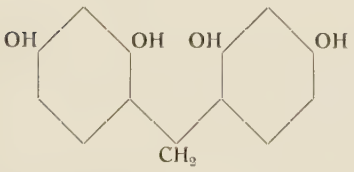
---

[1]) Noelting u. Herzberg, Chem. Zeitung 1892 Nr. 12.
[2]) Caro, Ber. d. D. Ch. Ges. XXV, S. 939 u. 2671.
[3]) Caro, Ber. d. D. Ch. Ges. XXVI, S. 255.

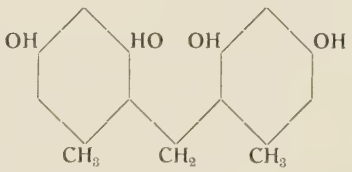
welche eine Anzahl dieser Körper, besonders in Bezug auf ihre Oxydationsprodukte, näher untersuchten (1894). Sie verbesserten die Methoden zur Herstellung dieser Körper und gewannen aus einer Anzahl von ihnen Fluoronderivate, indem sie die Substanz mit wasserfreiem Zinkchlorid oder mit nitroser Schwefelsäure behandelten.

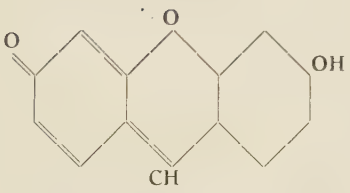
1894 stellten Möhlau und Koch das Methylendiresorcin (I) und das Methylendiorcin (II) dar und führten diese beiden Körper durch Erhitzen mit Zinkchlorid oder Aluminiumchlorid über in Formaldehydoxyfluoron (III), bezw. in Formaldehydoxytolufluoron[1]) (IV):

I

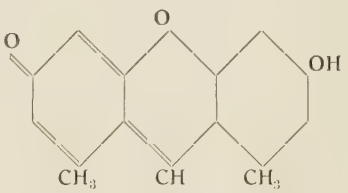


II



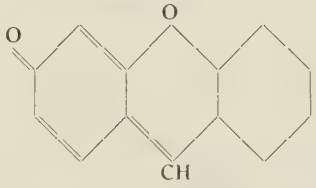


III



IV

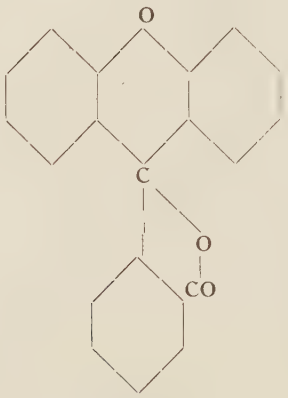
Gelegentlich dieser Arbeiten macht Möhlau den Vorschlag für den Ringkomplex



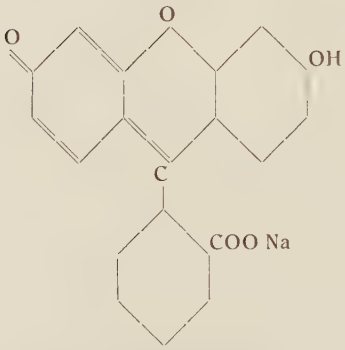
die Bezeichnung Fluoron einzuführen, indem er auf die

[1]) Möhlau und Koch, Ber. d. D. Ch. Ges. XXVII, 2890.

Ähnlichkeit dieses Komplexes mit dem des Fluorans verweist:



Fluoran.



Fluoreszeïnnatrium.

Zusammen mit Kahl stellte dann Moehlau das bereits 1892 von Caro erhaltene Methylendipyrogallol in bedeutend besserer Ausbeute dar.[1])

Es bilden sich nämlich aus allen diesen Körpern bei ihrer Darstellung bereits amorphe Polymerisationsprodukte in größerer oder geringerer Menge. Die Bildung dieser Körper ist abhängig von der Konzentration der Säure, die als Kondensationsmittel dient, von der Temperatur, auf welche man das Reaktionsgemisch er-

[1]) Möhlau und Kahl, Ber. d. D. Ch. Ges. B. XXXI. 144.

hitzt, und von der Dauer dieser Erhitzung. Namentlich die karboxylfreien Polyoxydiphenylmethane zeigen diese Eigenschaft in erhöhtem Grade.

So werden Methylendibrenzkatechin, Methylendiresorcin, Methylendiorcin und Methylendipyrogallol schon beim längeren Aufbewahren vollständig in ihre gelb bis rot gefärbten Polymerisationsprodukte übergeführt, wie Caro und Möhlau bereits bei ihren Arbeiten über diese Körper feststellten.

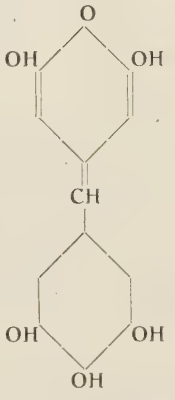
Möhlau und Kahl wiesen dann weiter nach, daß bei der Kondensation von 2 Mol. Pyrogallol mit 1 Mol. Formaldehyd die Gruppe $-CH_2-$ in p-Stellung zum mittelständigen Hydroxyl eintritt und nicht etwa in o-Stellung wie bei den m-Dioxybenzolen Rosorcin und Orcin.

Diesen Nachweis führten Möhlau und Kahl dadurch, daß sie das Methylendipyrogallol (I) mittelst konzentrierter Schwefelsäure in das Formopyrogallaurin[1]) (II) überführten. Mit der CH_2-Gruppe in o-Stellung müßte nach ihrer Abnahme und den analogen Fällen beim Methylendiresorcin und Methylendiorcin ein Fluoronderivat[2]) entstehen.

I

in konz. H_2SO_4 →

II



Im Anschluß an diese Arbeit begannen Möhlau

[1]) Kahl, Ber. d. D. Ch. Ges. B. XXTI. 145.

[2]) Möhlau und Koch, Ber. d. D. Ch. Ges. XXVII. 2890.

und Kahl auch das Kondensationsprodukt der Gallussäure mit Formaldehyd näher zu untersuchen.[1])

Sie wiederholten zunächst Caro's Versuch und erhielten nur eine Ausbeute an Methylendigallussäure von ca. 20% der angewendeten Gallussäure. Caro erhitzte ein Gemisch von 2 Mol. Gallussäure und 1 Mol. Formaldehyd mit der 15 fachen Menge verdünnter Salzsäure (1 : 5) auf dem Wasserbade bis zur Ausscheidung des Kondensationsproduktes. Indem sie nun die Konzentration der Salzsäure etwas steigerten und andererseits einen bedeutenden Überschuß von 40%iger Formaldehydlösung anwendeten, gelang ihnen eine Steigerung der Ausbeute auf 57% der angewendeten Gallussäure.

Beim Auskochen der so dargestellten rohen Methylendigallussäure mit Wasser machten die beiden Autoren die Wahrnehmung, daß das Gewicht der erhaltenen Säure dabei abnahm, und bei der Untersuchung der Filtrate fanden sie einen andern empirisch gleich zusammengesetzten Körper, der aber im Gegensatz zu der Caro'schen Methylendigallussäure in heißem Wasser leichtlöslich ist.

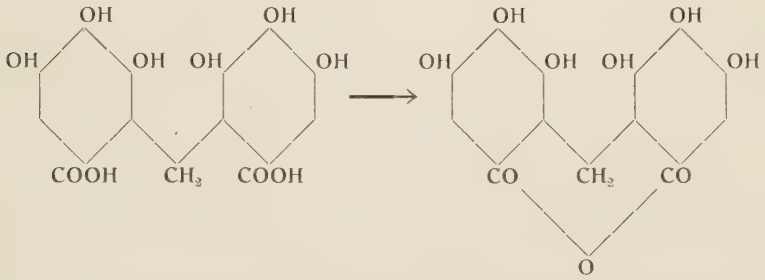
Durch die weitere Abänderung der Mengenverhältnisse der angewandten Reagentien gelang es ihnen, diesen leichtlöslichen Körper in größerer Menge zu erhalten.

Bei Untersuchung der Mutterlaugen von der Darstellung dieser Säuren entdeckten sie nach mehrwöchigem Stehen der Flüssigkeit einen weiteren isomeren Körper, der ebenfalls in heißem Wasser leichtlöslich, aber amorph ist, während die beiden vorher erwähnten Modifikationen krystallinisch (Prismen) sind. Durch Erhitzen der leichtlöslichen amorphen Säure mit Formaldehydlösung und Salzsäure erhielten sie noch eine vierte isomere Substanz, die amorph und in Wasser schwer löslich ist. Diese letztere Substanz identifizierten sie als den Hauptbe-

[1]) Möhlau und Kahl, Ber. d. D. Ch. Ges. XXXI. 259.

standteil der bereits von Kleeberg und Baeyer hergestellten Methylendigallussäure. Bei der Kondensation der Gallussäure mit Formaldehyd nach der Vorschrift Kleeberg's entsteht nämlich ein geringer Teil leichtlöslicher amorpher Säure neben einer weitaus größeren Menge schwerlöslichen, amorphen Produktes. Ferner fanden sie die leichtlösliche amorphe Modifikation vor, wenn sie leichtlösliche krystallinische Säure monatelang mit HCl-haltigem Wasser zusammen stehen ließen.

Eine weitere Entdeckung Möhlau's und Kahl's ist die Eigenschaft dieser Säuren sehr leicht Anhydride zu bilden. So geht die schwerlösliche krystalline Säure, deren Konstitution, wie unten dargelegt werden soll, von den beiden Autoren festgestellt wurde, beim Erhitzen mit 95 prozentigem Alkohol über in ein schön krystallisiertes inneres Anhydrid.



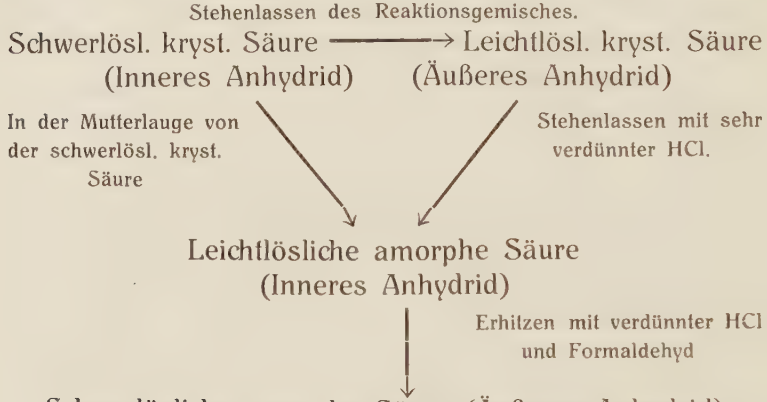
Im Gegensatz dazu bildet die leichtlösliche krystalline Säure schon beim Erhitzen mit salzsäurehaltigem Wasser ein äußeres, ebenfalls charakteristisch krystallisiertes Anhydrid aus 2 Mol. Säure:

$$HOOC.C_6H(OH)_3.CH_2.C_6H(OH)_3.CO.O.CO.C_6H(OH)_3.CH_2.C_6H(OH)_3.COOH$$

Auch von den amorphen Säuren erhielten Möhlau und Kahl krystallinische Anhydride. Davon besteht das der leichtlöslichen Säure aus kleinen prismatischen Kryställchen, die in Wasser und Alkohol unlöslich sind, in Alkalien unter Braunfärbung leichtlöslich. Dieses Anhydrid entsteht aus 1 Mol. leichtlöslicher amorpher Säure. Das Anhydrid der schwerlöslichen amorphen Säure, das aus

feinen Nädelchen besteht, wird von 2 Mol. Säure gebildet.

Möhlau und Kahl stellen somit fest, daß die vier Anhydride ihrer Entstehung, sowie ihren Eigenschaften nach verschieden sind, und finden in der Entstehungsweise der ihnen zu Grund liegenden verschiedenen Säuren folgenden Zusammenhang, der schematisch wiedergegeben sei:

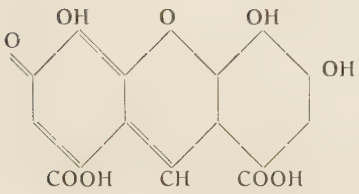


Das Anhydrid dieser letzten Säure hatten Kleeberg und Baeyer auch schon in Händen gehabt, ihm aber, ebenso wie der zugehörigen Säure selbst eine unrichtige Deutung gegeben.

Möhlau untersuchte dann weiter zusammen mit Kahl die Fähigkeit dieser Säuren, Oxyfluoronderivate zu bilden bei der Oxydation. Sämtliche vier Säuren geben nämlich in konzentriert schwefelsaurer Lösung bei Einwirkung nitroser Schwefelsäure wenig voneinander verschiedene Rotfärbungen.

Durch Ausführung dieser Reaktion mit größeren Mengen der schwerlöslichen krystallinen Säure und Eingießen des Gemisches in viel Wasser gelang es den beiden Autoren einen Farbstoff mit beizenziehenden Eigenschaften abzuscheiden, der sich bei der Analyse und durch Acetylierung als Trioxyfluorondikarbonsäure[1])

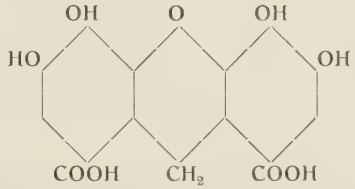
[1]) Möhlau u. Kahl, Ber. d. D. Ch. Ges. XXXI S. 266.



erwies.

Von diesen Körper stellte Möhlau auch ein Benzoylderivat dar, jedoch führt er hiefür keine Analysenwerte an.

Um die Konstitution dieses Körpers vollständig festzulegen, nahmen die Autoren eine Reduktion des Farbstoffes vor und bekamen dabei eine Tetraoxyxanthendikarbonsäure,[1])



deren Konstitution durch ihre Analyse und ihre Acetylverbindung, sowie durch eine Zinkstaubdestillation, wobei Xanthen erhalten wurde, festgelegt wurde.

In einer kurzen Anmerkung sprechen die Autoren noch die Vermutung aus, daß aus der leichtlöslichen Säure bei der Oxydation wohl Diphenylmethanderivate, vielleicht mit aurinartigem Charakter, entstehen.

Zu erwähnen ist vielleicht noch, daß Gnehm und Gansser ein Methylendigallamid[2]) aus Gallamid und Formaldehyd herstellten.

Ferner sei noch erwähnt, daß die Firma Merk in Darmstadt ein Kondensationsprodukt von Tannin mit Formaldehyd unter den Namen Tannoform in den Handel bringt als Adstringens. Ferner stellt diese Firma auch ein Wismutsalz der Methylendigallussäure dar.

---

[1]) Möhlau u. Kahl, Ber. d. D. Ch. Ges. XXXI S. 270.

[2]) Gnehm und Gansser, J. pr. 63, 89.

Experimenteller Teil

Darstellung des Ausgangsmaterials.

Zur Darstellung des Ausgangsmaterials wurde käufliche Gallussäure (Kahlbaum, Berlin) mit 1 Mol. Krystallwasser verwendet. Diese Säure zeigte den Schmelzpunkt 229—231°. Sie wurde aus Wasser umkrystallisiert und die Mutterlauge auf etwaige Verunreinigungen der Säure untersucht. Dabei zeigte es sich, daß die Säure praktisch rein war. Es ließen sich nur Spuren von Cl und Na nachweisen. Der Schmelzpunkt der unkrystallisierten Säure war 229° (Beilstein: 222—240°). Daher wurde nur beim ersten Vorversuch zur Darstellung der Methylendigallussäure umkrystallisierte Gallussäure verwendet und für alle übrigen Versuche das unveränderte Produkt der Firma Kahlbaum.

Zunächst wurden Vorversuche unternommen, um zahlenmäßige Angaben über die Ausbeuteverhältnisse an schwer- und an leichtlöslicher Säure zu erhalten. Möhlau und Kahl erwähnen bereits die eigentümliche Tatsache, daß beim Stehenlassen des Reaktionsgemisches mit der gebildeten schwerlöslichen Säure die Ausbeute an leichtlöslicher Säure mit der Zeit zunimmt.[1])

Zur Bestimmung des Einflusses der Konzentration der angewandten Salzsäure und der Formaldehydmengen auf die Bildung der beiden Methylendigallussäuren wurden zwei Versuchsreihen mit verschiedenen Säurekonzentrationen und verschiedenen Formaldehydmengen ausgeführt. Dabei wurde folgendermaßen verfahren:

[1]) Möhlau und Kahl, Ber. d. D. Ch. Ges. XXXI, S. 265.

Es wurde Gallussäure in ihrem 15fachen Gewicht verdünnter Salzsäure von bestimmtem Gehalt an HCl auf dem lebhaft siedenden Wasserbade in Lösung gebracht und zu der heißen Lösung rasch eine bestimmte Menge Formaldehydlösung (40% CH_2O) zugegeben.

Nach halbstündigem Erhitzen wurde erkalten lassen und abfiltriert (Filtrat A); durch Auskochen des Rückstandes auf dem Filter mit Wasser wurde die mit der schwerlöslichen Säure zusammen ausgefallene leichtlösliche Säure in Lösung gebracht, wieder abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen (Filtrat B) und die beiden Filtrate vereinigt. Nachdem die vereinigten Filtrate etwa 1 Tag lang gestanden, hatte sich die leichtlösliche Säure ausgeschieden. Diese wurde abfiltriert und ebenso wie der Rückstand auf dem Filter (Schwerlösliche Säure) auf Ton abgepreßt und bei 110° getrocknet.

Versuchsreihe a)

I. 10 gr Gallussäure, 6 gr Formaldehyd (40%), 150 gr verdünnte Salzsäure von 9,5% HCl. Ausbeuten: 5,8 gr schwerlösliche Säure, weniger als 0.1 gr leichtlösliche Säure.

II. 10 gr Gallussäure, 6 gr Formaldehyd (40%) 150 gr verdünnte Salzsäure von 7,6% HCL. Ausbeuten: 4,2 gr schwerlösliche Säure, weniger als 0,4 gr leichtlösliche Säure.

III. 10 gr Gallussäure, 6 gr Formaldehyd (40%) 150 gr verdünnte Salzsäure von 5,06% HCl. Ausbeuten: 3,8 gr schwerlösliche Säure, 0,5 gr leichtlösliche Säure.

Versuchsreihe b)

I. 10 gr Gallussäure, 4 gr Formaldehyd (40%) 150 gr verdünnte Salzsäure von 9,5% HCl. Ausbeuten: 4,9 gr schwerlösliche Säure, mehr als 0,1 gr leichtlösliche Säure.

II. 10 gr Gallussäure, 4 gr Formaldehyd (40%), 150 gr verdünnte Salzsäure von 7,6% HCl. Ausbeuten: 4,0 gr schwerlösliche Säure, ca. 0,4 gr leichtlösliche Säure.

III. 10 gr Gallussäure, 4 gr Formaldehyd (40%), 150 gr verdünnte Salzsäure von 5,06% HCl, Ausbeuten: 3,7 gr schwerlösliche Säure, mehr als 0,5 gr leichtlösliche Säure

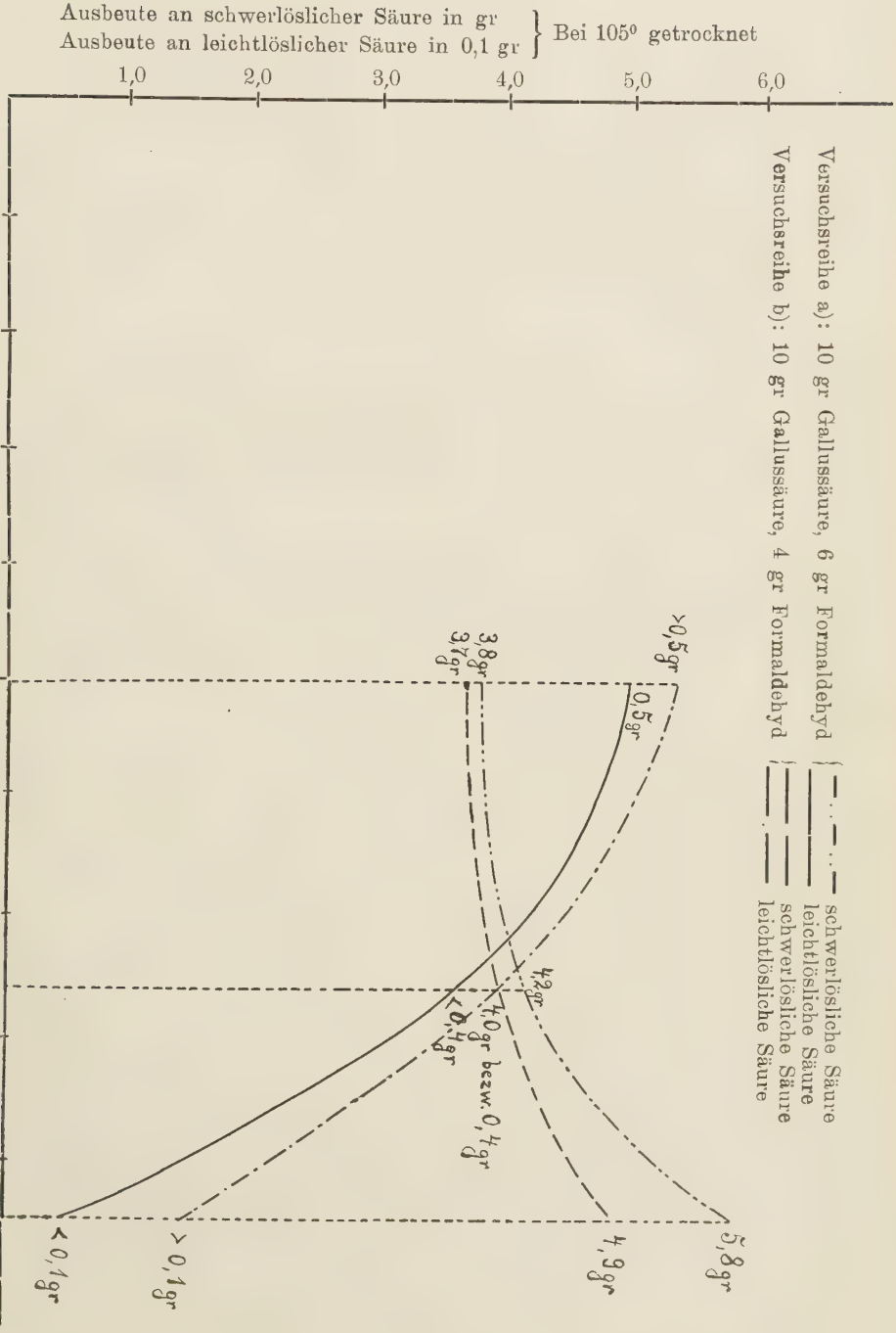
Es wurde nun versucht die Ergebnisse in ein Koordinatensystem zu bringen und so wurden 4 Kurven erhalten, je eine für die Ausbeuten an schwerlöslicher Säure bei Anwendung von 6 gr und von 4 gr Formaldehyd und ebenso je eine für die Ausbeuten an leichtlöslicher Säure bei Anwendung der beiden verschiedenen Aldehydmengen (Siehe Fig. auf S. 21)

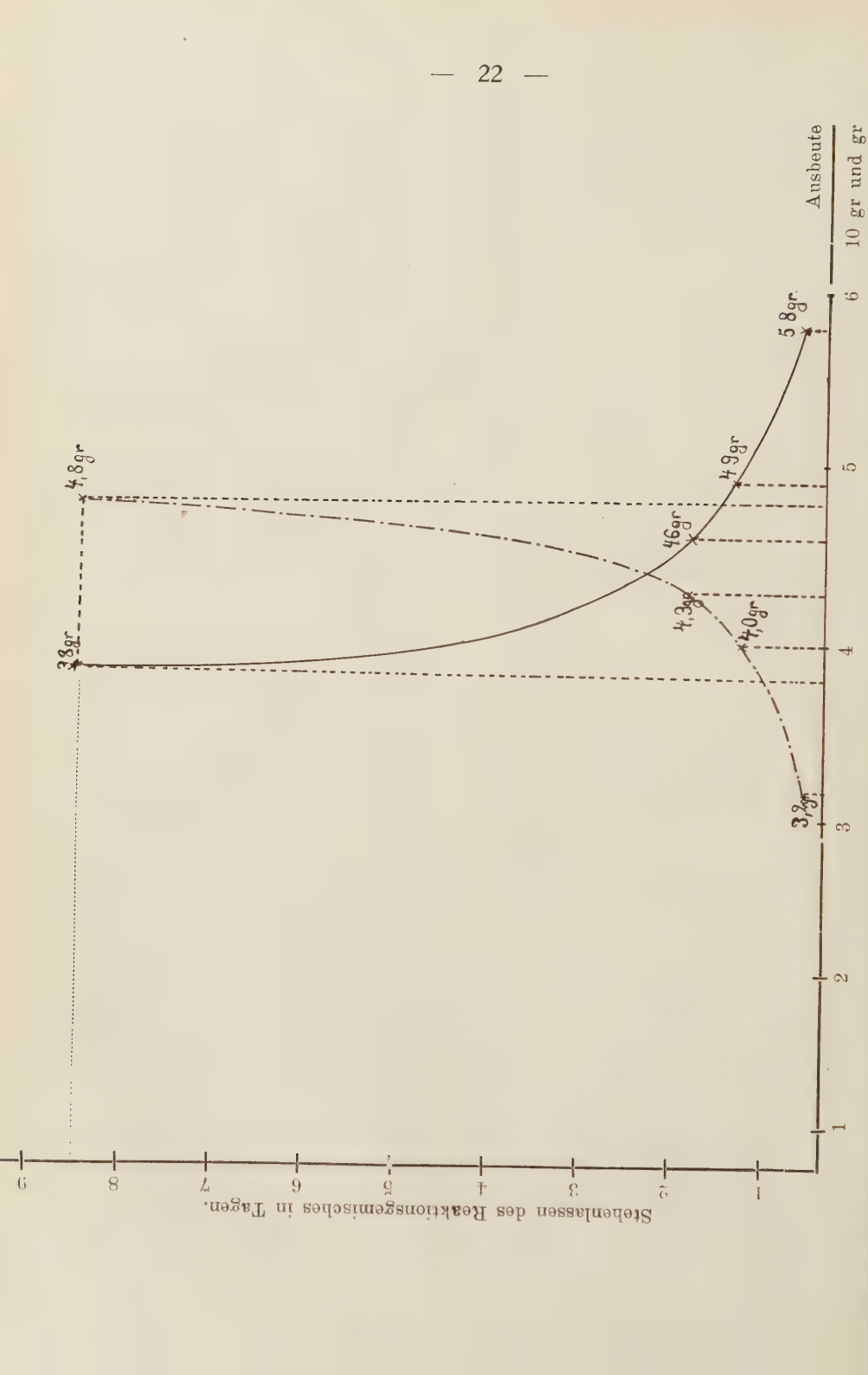
Die Kurven für die leichtlösliche Säure mögen mit geringen Fehlern behaftet sein, da die Ausscheidung dieses Körpers aus seinen Lösungen jedenfalls nicht bei jedem Versuche mit der gleichen Zuverlässigkeit verlief.

Es wurde nun der Einfluß der Zeit auf die Umbildung der schwerlöslichen Säure in die leichtlösliche untersucht und dabei zugleich größere Mengen der beiden Säuren hergestellt.

Hierbei wurde nach folgender Anweisung verfahren:

100 gr Gallussäure wurden in 1500 gr einer verdünnter Salzsäure (1 : 5) auf dem stark siedenden Wasserbade in Lösung gebracht und dann zu der gelblich gefärbten Lösung rasch 40 gr Formaldehydlösung von 40% CH^2O zugegeben. Nach kurzer Zeit beginnen sich weiße, kleine Prismen abzuscheiden, während sich die Flüssigkeit rasch rot färbt. Nachdem die Fällung nicht mehr weiter zunimmt, läßt man erkalten und filtriert die Säure ab. (Filtrat A), wäscht mit wenig kaltem Alkohol (Filtrat B) dann mit wenig Äther, um dadurch die färfärbenden Bestandteile möglichst zu entfernen. Das alkoholische Filtrat (B) soll getrennt aufgefangen werden, da es ziemliche Mengen leichtlöslicher Säure enthält. Dann wurde der Rückstand auf dem Filter mit cca. 1,5 l Wasser ausgekocht, wieder abfiltriert (Filtrat C) und mit heißem Wasser ausgewaschen. Der auf dem Filter bleibende unlösliche Rückstand wurde auf Ton abgepreßt


Ausbeute an schwerlöslicher Säure in gr
Ausbeute an leichtlöslicher Säure in 0,1 gr
Bei 105° getrocknet
1,0
2,0
3,0
4,0
5,0
6,0
Versuchsreihe a): 10 gr Gallussäure, 6 gr Formaldehyd
Versuchsreihe b): 10 gr Gallussäure, 4 gr Formaldehyd
schwerlösliche Säure
leichtlösliche Säure
schwerlösliche Säure
leichtlösliche Säure
Verdünnte Salzsäure in % HCl
1,0
2,0
3,0
4,0
5,0
6,0
7,0
8,0
9,0
10,0
>0,5gr
0,5gr
3,8gr
3,7gr
4,2gr
4,0gr bezw. 0,4gr
<0,4gr
<0,1gr
>0,1gr
4,9gr
5,8gr



Ausbeuten an schwefelsäurefreier Säure in 10 gr — Ausbeuten an leichtflüchtiger Säure in

und bei 105° getrocknet Aus dem oben erhaltenen alkoholischen Filtrat (B) wurde der Alkohol mit Wasserdampf abdestilliert und die zurückbleibende wäßrige Lösung mit den Filtraten A und C vereinigt. Im Verlauf von 1—8 Tagen scheidet sich daraus eine rötlich gefärbte Masse aus, aus langen, kleinen Prismen bestehend. Diese wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und dann aus heißem Wasser unter Zusatz von Knochenkohle umkrystallisiert. Man erhält so die leichtlösliche Säure in Gestalt farbloser Prismen. Diese wurden auf Ton abgepreßt und bei 105° getrocknet.

Die Ausbeuten schwanken, je nachdem man das Reaktionsgemisch nach Ausscheidung der schwerlöslichen Säure, ohne dieselbe abzufiltrieren, noch mehr oder weniger lang stehen läßt.

So wurde aus 100 gr Gallussäure erhalten: 1. nachdem das Rektionsgemisch gleich nach vollständiger Abscheidung der schwerlöslichen Säure mit kaltem Wasser abgekühlt wurde und dann nach etwa 2 h sofort abgesaugt wurde,

58 gr schwerlösliche Säure
3,2 gr leichtlösliche Säure

2. nach 1 Tag
49 gr schwerlösliche Säure
4,0 gr leichtlösliche Säure

3. nach $1^1/_2$ Tagen
46 gr schwerlösliche Säure
4,3 gr leichtlösliche Säure

4. nach $8^1/_2$ Tagen
38 gr schwerlösliche Säure
4,8 gr leichtlösliche Säure

Um diese Veränderlichkeit der Ausbeuten nach der Dauer des Stehenlassens des Reaktionsgemisches anschaulicher zu machen, wurden auch diese Werte in ein Koordinatensystem eingetragen und so 2 Kurven erhalten, welche zeigen, daß eine größere Ausbeute als 5 gr leichtlösliche Säure aus 100 gr Gallussäure erst nach sehr

langer Lagerungszeit des Reaktionsgemisches möglich ist. (Siehe Fig. auf S. 22).

Aus den Resultaten dieser Versuche ergibt sich ferner:

Eine höhere Ausbeute an schwerlöslicher Säure als 58% der angewendeten Gallussäure wurde nicht erhalten.

Ein Teil des in Lösung gebliebenen Teils der Gallussäure wurde verwendet zur Bildung der leichtlöslichen Säure, da die Ausbeute an leichtlöslicher Säure nicht in dem gleichen Maßstabe zunimmt, wie die an schwerlöslichem Körper zurückgeht.

Es wurde schwerlösliche Säure, die vollständig von leichtlöslicher Säure befreit war, mit Formaldehyd und Salzsäure in der oben angegebenen Konzentration längere Zeit stehen gelassen und dann abfiltriert. Beim Auskochen des Rückstandes mit Wasser wurden geringe Mengen an leichtlöslicher Säure erhalten. Die Flüssigkeit war rot gefärbt. Durch diesen Kontrollversuch wird andererseits auch bestätigt, daß die schwerlösliche Säure an der Bildung der leichtlöslichen beteiligt ist.

Aus dem Verlauf der Kurven ergibt sich, daß die Ausbeutemengen einem Gleichgewichtszustand zustreben, der abhängig ist von den Mengen angewandten Formaldehyds und Salzsäure und von der Dauer der Einwirkung dieser beiden Reagentien auf die gebildete Säure.

Die so erhaltene schwerlösliche Säure stellte in gut getrocknetem Zustand eine leichte, verfilzte Substanz vor, bestehend aus farblosen, kleinen Prismen, die sehr leicht elektrisch werden beim Reiben. Beim längeren Stehen im Lichte und an der Luft färbt sich die Substanz rötlichgrau. Wie sich bei einer qualitativen Prüfung zeigte, enthielt sie geringe Mengen HCl. Die Analysenwerte dieses Rohproduktes waren für C um ca. 0,5% zu hoch und für H um 0,3% zu niedrig, wie folgende Resultate zeigen:

1. 0,1802 gr Substanz gaben 0.3418 gr CO_2 und 0,0496 gr H_2O

C	H
51,73	3,08

2. 0,1694 gr Substanz gaben 0,3201 gr CO_2 und 0,0481 gr H_2O

C	H
51,54	3,18

Berechnet für C_{15} H_{12} O_{10}:

51,13	3,41.

Eine Cl-Bestimmung nach Carius ergab aus 0,1496 gr Substanz 0,0019 gr Ag Cl = 0,32% HCl.

Auf diese geringe Menge HCl, sowie auf einen Gehalt der Säure an Anhydrid ist wohl die Differenz zurückzuführen, die die Werte obiger Analysen zeigen.

Um die Säure ganz rein zu gewinnen, krystillisiert sie Möhlau aus verdünntem Alkohol um.[1]) In der Tat erhält man, wenn man die Lösung nicht zu lange kochen läßt, farblose Krystalle, die sich durch ihre Analyse als rein erwiesen. Erhitzt man die Lösung zu lange, so ist die ausgeschiedene Säure gelb gefärbt.

Die Analyse der so erhaltenen, bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergab: 0,1712 gr Substanz gaben 0,3215 gr CO_2 und 0,0535 gr H_2O

Gefunden:	51,22% C	3,50% H
Berechnet:	51,13% C	3,41% H.

Diese Methode zur Reindarstellung der Säure hat aber Nachteile, die einer Gewinnung größerer Mengen des Produktes hindernd im Wege stehen. Einer davon ist die Schwerlöslichkeit der Substanz in 60 prozentigem Alkohol. (Es löst sich 1 Teil Säure in ca. 200 Teilen 60 prozentigem Alkohol in der Siedehitze). Ein anderer Nachteil ist eine bei zu langem Kochen der Lösung, wie oben schon erwähnt, immer mehr zunehmende Braunfärbung, die sich der sich ausscheidenden Säure mitteilt und mittels Tierkohle nicht entfernen läßt. Es ist daher notwendig, die ungefähr $1^1/_2$ fache Menge Lösungsmittel zu verwenden, als zur Lösung der Säure genügt, um diese Braunfärbung hintanzuhalten. Einen Einfluß au

[1]) Möhlau und Kahl, Ber. d. D. Ch. Ges XXXI, S. 260.

die Zusammensetzung der Substanz üben diese braunen Zersetzungsprodukte jedoch nicht aus; ihre Mengen sind zu gering, um die Analysenwerte der Substanz zu verschieben. Man kann praktisch daher auch diese gelbbraun gefärbte Säure als rein betrachten.

Eine rationellere Methode zur Herstellung des reinen Produktes wurde darin gefunden, daß man die rohe Säure mittels Essigsäureanhydrid in ihren Acetylkörper überführt; diesen, der sehr leicht rein erhalten werden kann (siehe S. 33), durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem schwach siedenden Wasserbade wieder verseift und die schwefelsaure Lösung mit viel Wasser verdünnt, wobei sich die Säure abscheidet und nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade krystallinisch wird (siehe S. 35).

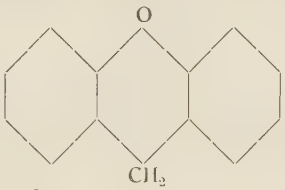
Die so erhaltene Säure wurde bei 105° bis zur Konstanz getrocknet und analysiert. 0,1880 gr Substanz gaben 0,3536 gr CO_2 und 0,0580 gr H_2O

Gefunden: 51,30% C	3,45% H
Berechnet: 51,13% C	3,41% H

Eigenschaften: Auf diesem Weg gereinigte Säure bildet kleine, farblose, flache Prismen, die in größerer Anhäufung einen rötlichen Stich zeigen. Am Licht färbt sich die Substanz rasch wieder rötlich. Die Substanz ist sehr leicht und wird in trockenem Zustand leicht elektrisch. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Verkohlung, ohne zu schmelzen (bei ca. 150°). Die Säure ist in kaltem Wasser unlöslich, in heißem sehr schwer löslich. In 60 prozentigem Alkohol löst sie sich in der Kälte nicht, in der Siedehitze etwa 1 Teil Säure in 200 Teilen des Alkohols. In 95%igem Alkohol ist die Säure etwas leichter löslich, jedoch scheidet sie sich daraus größtenteils in Form ihres Anhydrids wieder ab. Siedender Methylalkohol und siedendes Aceton lösen die Säure ebenfalls schwer; ferner ist sie sehr schwer löslich in Eisessig. Leicht löslich ist die Säure in heißem Glycerin, doch geht sie in dieser Lösung teilweise in ihr

Anhydrid über; sie löst sich auch in heißem Anilin. In Pyridin ist sie schon in der Kälte ziemlich leichtlöslich, ebenso in heißem Chinolin. Vollständig unlöslich in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Schwefelkohlenstoff usw. In Ätzalkalien und Ammoniak löst sich die Säure mit roter Farbe; nicht die sofort durch Oxydation durch den Luftsauerstoff in Braun umschlägt. Ebenso löst sie sich in Alkalikarbonaten, nur tritt die Braunfärbung weniger rasch auf. Ferner löst sich die Säure leicht in Natriumborat- und -acetatlösung mit schwach rötlicher Farbe. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich in der Kälte ziemlich leicht mit gelber Farbe, die beim Erwärmen nach und nach in grün, blau (bei ca. 50°) und braunviolett umschlägt. Von bestimmten Oxydationsmitteln wie N_2O_3 und H_2SO_5 wird sie in der blaugefärbten schwefelsauren Lösung in Trioxyfluorondikarbonsäure übergeführt und färbt dabei die Lösung intensiv hochrot. Von starken Oxydationsmitteln wie HNO_3, CrO_3 wird sie in der Kälte langsam, in der Wärme rasch zu Oxalsäure oxydiert.

Bei einer Destillation der Substanz mit Zinkstaub wurden gelblich schimmernde Blättchen erhalten. Diese gaben beim Umkrystallisieren aus Alkohol farblose Blättchen mit grünlichem Stich. Sie schmolzen bei 101° und lösten sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe, und grüner Fluoreszenz. Aus diesen Merkmalen darf angenommenwerden, daß in diesen Blättchen Xanthen



(Schmp. 100°)[1]) vorlag.

Über die leichtlösliche Säure soll erst im zweiten Teile dieser Arbeit näheres gesagt werden.

[1]) Beilstein, Bd. II, S. 992.

I. Teil

Derivate der schwerlöslichen Methylendigallussäure.

Von Interesse war es zunächst, die Bildung von Salzen und des Anhydrids der schwerlöslichen Säure näher zu untersuchen.

Salze der schwerlöslichen Säure.

1 Versuch zur Herstellung eines Natriumsalzes.

1 gr Säure wurde in 250 ccm absolutem Alkohol in Lösung gebracht und 0,5 gr Natriummetall gelöst in 50 ccm absolutem Alkohol eingetragen. Das Salz scheidet sich als voluminöse Masse mit zuerst bläulicher Farbe ab, die rasch in ein tiefes Dunkelbraun übergeht. Dieser Niederschlag wurde abgesaugt, mit heißem, absolutem Alkohol ausgewaschen und dann noch mit Alkohol ausgekocht und auf Ton abgepreßt. Bei 105° getrocknet.

Analyse:

1. 0,2370 gr Substanz gaben 0,1514 gr Na_2SO_4 = 20,72% Na.
2. 0,2629 gr Substanz gaben 0,1683 gr Na_2SO_4 = 20,74% Na.

Berechnet auf $C_{15}H_8O_{10}Na_4$: 20,90% Na.

Darnach sind also in diesem Salz nicht nur die beiden Wasserstoffe der Carboxyle durch Natrium ersetzt worden, sondern auch die Wasserstoffe von zwei Hydroxylen.

Das Natriumsalz stellt eine amorphe, dunkelbraune Masse vor, ist mit brauner Farbe in Wasser leichtlöslich, unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Ligroin, Benzol, Toluol. In Eisessig wenig löslich.

Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure bilden sich unter lebhafter CO_2 = Entwicklung mit brauner Farbe in Lösung bleibende Zersetzungsprodukte, deren Untersuchung für den Rahmen dieser Arbeit zu weit geführt haben dürfte.

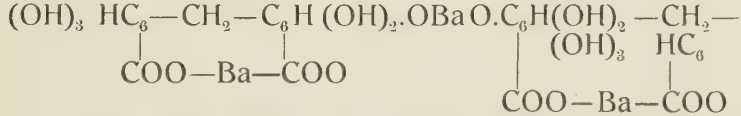
2. Baryumsalz:

1 gr Säure wurde in 200 ccm 95%igem Alkohol unter Erwärmen in Lösung gebracht und dann langsam Barytwasser zugegeben, bis kein Niederschlag mehr entstand, wozu 54 ccm einer Baryumhydroxydlösung, welche 25 gr im l enthielt, erforderlich waren.

Das Baryumsalz fällt in Form bläulich gefärbter Flocken aus, die sich rasch dunkelbraun färben. Diese wurden abgesaugt, mit Alkohol ausgekocht und bei 105° getrocknet.

Eine Ba-Bestimmung ergab aus 0,3555 gr Substanz 0,2242 gr Ba SO_4 = 37,13% Ba.

Darnach ist das Baryumsalz folgendermaßen aufgebaut:



Das Baryumsalz besteht aus einer dunkelbraunen, amorphen Masse. Ist in heißem Wasser sehr schwer löslich mit brauner Farbe. Unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton, Ligroin, Chloroform, Benzol usw. In Eisessig schwerlöslich.

3. Kupfersalz.

1 gr Säure wurde unter Erwärmen, wie oben, in 200 ccm 95 prozentigem Alkohol in Lösung gebracht und

während des Kochens eine Lösung von 2 gr Kupferacetat in 20 ccm Wasser zugegeben. Das Kupfersalz scheidet sich sofort als dunkelbraun-violett gefärbte, fein verteilte Substanz aus. Diese wurde abgesaugt, mit Alkohol ausgekocht und bei 105° getrocknet.

Eine Cu-Bestimmung ergab aus
0,2940 gr Substanz 0,1392 gr CuO = 37,75 % Cu. Berechnet für $C_{15}H_{12}O_{14}Cu_4$: 37,91 % Cu.

Diesem Resultat nach ist das Kupfersalz ein basisches Salz mit 4 Atomen Kupfer.

$$\begin{array}{llllll} O.(OH)_2.HC_6 & - & CH_2 & - & C_6H & (OH)_2.O \\ | & & | & & | & | \\ Cu(OH) & & COO\,Cu(OH) & & COO\,Cu(OH) & Cu(OH) \end{array}$$

Das Kupfersalz besteht aus einer dunkel schokoladebraun gefärbten, amorphen Masse. Diese ist in heißem Wasser sehr schwer löslich, unlöslich in Alkohol, Äther usw.

Anhydrid der schwerlöslichen Säure.

Ein inneres Anhydrid dieser Säure wurde von Möhlau und Kahl bereits beschrieben. Die Autoren erhielten dasselbe durch längeres Erhitzen der Säure mit 95 prozentigem Alkohol auf Siedetemperatur oder rascher durch Erhitzen mit 95 prozentigem Alkohol auf 105—110°. [1])

1. 10 gr der Säure wurden mit 40 gr 95 prozentigem Alkohol in einer Druckflasche 2½ h lang im Kochsalzbade erhitzt, dann die Masse abgesaugt, und mit 100 ccm Alkohol ausgekocht, wieder abgesaugt, mit heißem Alkohol gewaschen, auf Ton abgepreßt und bei 105° getrocknet. Ausbeute: 7,5 gr.
2. 2 gr. Säure wurden in 20 gr siedendem Glyzerin gelöst und 1½ h lang im Sieden erhalten. Die Lösung färbt sich rasch braun und beim raschen Abkühlen

[1]) Möhlau und Kahl, Ber. d. D. Ch. Ges. XXXI, 260.

scheidet sich das Anhydrid in gelblich gefärbten, kleinen, gut ausgebildeten Krystallen aus. Diese wurden abgesaugt und mit Alkohol gewaschen, und dann noch mit 100 ccm Alkohol ausgekocht, abgesaugt, auf Ton abgepreßt und bei 105° getrocknet. Ausbeute: ca. 1.5 gr.

3. 5 gr Säure wurden unter Erwärmen in 20 gr Pyridin, das vorher über geglühtem K_2CO_3 getrocknet worden war, gelöst. Die rot gefärbte Lösung wurde mit 5 gr absolutem Alkohol versetzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser bis zur Trübung der Lösung versetzt, die Trübung durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag hatte sich eine reichliche Menge kleiner, bräunlichgelb gefärbter Krystalle abgeschieden, die zur Entfernung anhaftenden Pyridins und beigemengter, unveränderter Säure mit Alkohol wiederholt ausgekocht wurden. Nach dem Abfiltrieren auf Ton abgepreßt und bei 105° getrocknet. Ausbeute: 4,0 gr.

Statt des Äthylalkohols läßt sich bei dieser letzten Methode auch Methylalkohol anwenden.

Die Analysen der nach diesen 3 Methoden erhaltenen Produkte ergaben:

ad 1. 0,1730 gr Substanz gaben 0,3406 gr CO_2 und 0,0451 gr H_2O.

Gefunden: 53,70% C 2,92% H

ad 2. 0, 1834 gr Substanz gaben 0,3616 gr CO_2 und 0,0474 gr H_2O.

Gefunden: 53,77% C. 2,89% H

ad 3. 0,1905 gr Substanz gaben 0,3777 gr CO_2 und 0,0500 gr H_2O.

Gefunden: 54,07% C 2,94% H

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_9$:

53,90% C 3,00% H

Eigenschaften des Anhydrids: Kleine, sehr regel-

mäßig ausgebildete Krystalle, farblos. Am Licht färben sie sich allmählich. Die Krystallform ist derart charakterisiert, daß wiederholt die Säure in Form ihres Anhydrids identifiziert werden konnte. Die Krystalle besitzen Diamantglanz. Monoklin. Schiefe Auslöschung. Auslöschungswinkel: 20°, 17°, 0°. Es seien an dieser Stelle 2 Vergrößerungen der Krystalle wiedergegeben, die die eigentümliche Krystallbildung zeigen. (Bild I: 75 linear: Bild II 250 linear).

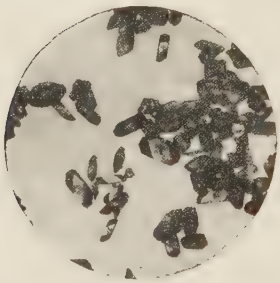


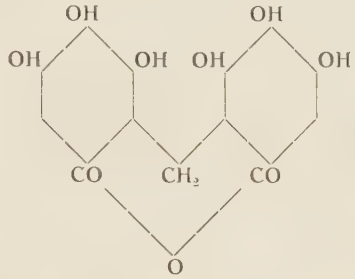
Bild I

Bild II

Beim Erhitzen zersetzt sich die Substanz unter Verkohlung ohne zu schmelzen. Das Anhydrid ist in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich, ebenso in Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol, Ligroin. Ziemlich schwer löslich in heißem Pyridin und heißem Glycerin. Unlöslich in Eisessig. Leicht löst sich die Substanz in Ätzakalien und Alkalikarbonaten mit roter Farbe, die bei ersterer Lösung rasch, bei letzterer langsam in braun umschlägt. Ebenso verhält sich die Lösung in Ammoniak. In konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich, die beim Erwärmen in grün und blau übergeht und mit N_2O_3 in rot umschlägt.

Möhlau und Kahl zeigten bereits, daß dieses Anhydrid nicht identisch ist mit der von den gleichen Autoren hergestellten und beschrieben Tetraoxyxanthendikarbonsäure (siehe Einleitung); folglich muß also dieses

Anhydrid, da es durch Austritt von 1 H_2O aus 1 Mol. $C_{15}\ H_{12}\ O_{10}$ entsteht, die Konstitution



besitzen.

Zur Führung eines weiteren Beweises für diese Konstitution wurden von der Säure selbst, wie von dem Anhydrid Acetylierungen ausgeführt.

Diese Acetylierungen, die unter den gleichen Bedingungen ausgeführt wurden, zeigten, daß aus beiden Körpern der gleiche Acetylkörper von der empirischen Formel

$$C_{27}\ H_{22}\ O_{15}$$

entsteht, also ein hexaacetyliertes Anhydrid.

Acetylierung.

a) Der Säure: 20 gr gut getrocknete Säure wurden am Rückflußkühler 6 ^{h} lang mit 200 gr Essigsäureanhydrid im Sieden erhalten. Die Säure geht dabei in dem siedenden Anhydrid ziemlich rasch in Lösung; die Lösung ist gelblichbraun mit einer deutlichen grünen Fluoreszenz. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit etwa der Hälfte ihres Volumens 50 prozentiger Essigsäure verdünnt, nach kurzem Stehen schied sich eine reichliche Menge kleiner, glänzender Blättchen ab. Diese wurden abgesaugt und nach dem Auswaschen, zuerst mit verdünnter Essigsäure, dann mit Wasser, auf Ton abgepreßt und aus Eisessig umkrystallisiert. Bei 105° getrocknet. Das Filtrat von diesen Blättchen wurde mit 15 ccm kalten Wassers ververdünnt, wobei sich eine ziemliche Menge weißer, flockiger Massen abschied. Diese wurden ebenfalls abgesaugt,

mit Wasser gut ausgewaschen, auf Ton abgepreßt und aus Eisessig umkrystallisiert. Zur Entfernung der Essigsäure wurde der Krystallbrei dann noch mit heißem Wasser behandelt und ebenfalls bei 105° getrocknet.

Beide Krystallmengen zeigten den Schmelzpunkt 235,5° und wurden daher vereinigt.

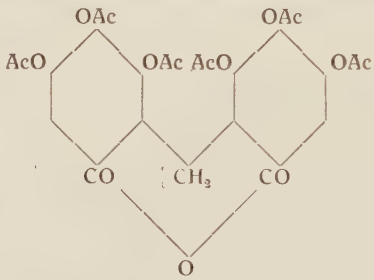
Analyse (der bei 105° getrockneten Substanz):

1. 0,2047 gr Substanz gaben 0,4134 gr CO_2 und 0,0713 gr H_2O.
2. 0,1975 gr Substanz gaben 0,3998 gr CO_2 und 0,0681 gr H_2O

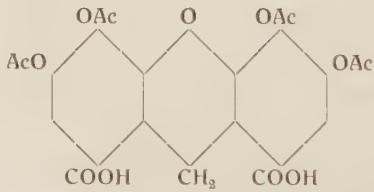
	C	H
1.	55,08	3,90
2.	55,21	3,86

Berechnet für $C_{27}\ H_{22}\ O_{15}$:
55,29

Da diese Werte außer für den Körper (Ac=Acetylrest):



auch noch für den Körper:



in Betracht kommen, allerdings unter Inbetrachtziehung einer etwas größeren Analysenungenauigkeit, so wurde eine Verseifung des Acetylproduktes mit konzentrierter Schwefelsäure ausgeführt und die freigemachte Essigsäure

bestimmt. 0,5283 gr des trocknen Acetylproduktes wurden in 20 gr konzentrierter Schwefelsäure gelöst und 2^h lang auf dem schwach siedenden Wasserbade bei einer Temperatur von ca. 40^0 gehalten. Dann wurde mit 100 ccm Wasser verdünnt und die freigemachte Essigsäure mit Wasserdampf übergetrieben.

Im Destillat (300 ccm) wurde die Essigsäure mit $\frac{n}{10}$ Na OH titriert.

Das Destillat verbrauchte zu seiner Neutralisation 53,6 ccm $\frac{n}{10}$ Na OH =

= 0,2144 gr Na OH = 0,2305 gr CH_3 CO—Rest = = 43,63 % CH_3 CO—Rest.

Berechnet für C_{27} H_{28} O_{15} (6 Acetylreste): 44,03 % CH_3 CO—Rest.

Die ausgeschiedene Säure wurde abfiltriert, und bei 105^0 getrocknet. Sie löste sich in Natronlauge mit roter Farbe, die rasch in Braun überging, und zeigte unter dem Mikroskop die eigentümlichen flachen Prismen der schwerlöslichen Säure. Beim Erhitzen mit 95 prozentigem Alkohol im Rohr auf 110^0 gab sie die typischen glitzernden Kryställchen des Anhydrids. Darnach ist also das Acetylprodukt ein 6-fach acetyliertes inneres Anhydrid der schwerlöslichen Säure von der oben (siehe S. 34) zuerst angeführten Struktur. Die Bildung dieses Körpers war unter der Einwirkung des Essigsäureanhydrids bei seiner Darstellung schon mit Hinsicht auf die leichte, bereits mit 95 prozentigem Alkohol vorsichgehende Anhydridbildung zu erwarten. Andererseits ist für den Körper eigentümlich die bei der Verseifung mit konzentrierter Schwefelsäure auftretende Aufspaltung der Anhydridbindung zu den beiden Carboxylen.

Das Hexaacetylmethylendigallussäureanhydrid bildet kleine, glitzernde, rhombische, farblose Blättchen, die unter Braunfärbung bei $235,5^0$ schmelzen.

Die Substanz ist in Wasser unlöslich, in der Hitze schwerlöslich, in Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, Ligroin unlöslich, leicht löslich in heißem Eisessig, etwas

schwerer löslich in siedendem Aceton. Leichtlöslich auch in heißem Pyridin, Glycerin und Dichlorhydrin. Von Alkalien wird es in der Kälte langsam, rasch in der Wärme gelöst unter Verseifung, die Lösung färbt sich deshalb rasch braun. Von Alkalikarbonaten wird der Körper erst nach einigem Kochen unter den gleichen Erscheinungen wie mit Ätzalkalien gelöst. Ebenso in Ammoniak. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe unter Verseifung; bei längerem Erwärmen dieser Lösung tritt nur kurz vorübergehend eine blaugrüne Färbung auf, die bei längerem Erwärmen in rot übergeht. Von konzentrierter Salzsäure wird die Substanz bei anhaltendem Erwärmen auf dem Wasserbade ebenfalls verseift unter Rückbildung der Methylendigallussäure.

Mit konzentrierter Salpetersäure geht der Acetylkörper bei gewöhnlicher Temperatur langsam in Lösung mit intensiv rotgelber Farbe. Beim Erwärmen auf dem siedenden Wasserbade wird er davon rasch zur Oxalsäure oxydiert.

Gießt man jedoch die rotgelbe Lösung, sobald bei sehr vorsichtigem Anwärmen auf dem Wasserbade Gasentwicklung (N_2O_3 und CO_2) eintritt, in etwa das 20 fache Volumen kaltes Wasser, so scheiden sich gelb gefärbte, flockige Massen ab. Diese wurden abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und die gelbe, auf Ton gut abgepreßte Masse dann mit kaltem Methylalkohol ausgezogen. Der Methylalkohol nimmt den gelbfärbenden Körper, der nur in geringen Mengen vorhanden ist, in Lösung. Zurückbleibt eine Menge weißer Substanz, welche sich nach dem Umkrystallisieren aus Aceton durch ihren Schmelzpunkt (236°), ihre Krystallform und ihre chemischen Eigenschaften als unveränderter Acetylkörper erwies.

Von der gelben Lösung wurde der Methylalkohol verdampft. Es blieb eine amorphe, harzähnliche, oder nach dem Reiben der bis zur Sirupskonsistenz eingedickten Lösung schlecht krystallisierte Masse von orangegelber Farbe zurück. In dieser Substanz konnte qualitati

Stickstoff nachgewiesen werden. Die Substanz ist in heißem Wasser, in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Eisessig sehr leicht löslich, in Äther schwerlöslich. Die Lösungen sind intensiv gelb. Mit Reduktionsmitteln verschwindet die gelbe Farbe. Diese gelbe Substanz geht mit gelbbrauner Farbe in Alkalihydroxyden und Alkalikarbonaten in Lösung. Bemerkenswert ist, daß sich beim Erhitzen der wäßrigen Lösung der Substanz mit Hydroxylamin und wenig Natriumkarbonatlösung kleine gelbliche Kryställchen abschieden. Um welchen Körper es sich hier handelt, konnte wegen der geringen Mengen, in denen er erhalten wurde, nicht festgestellt werden.

Es wurde versucht, durch Verdünnung des Essigsäureanhydrids und durch Anwendung theoretisch notwendiger Mengen dieses Acethylierungsmittels zu niedriger acetylierten Produkten zu gelangen.

5 gr schwerlösliche Methylendigallussäure wurden in 80 gr Aceton suspendiert und zum Sieden erhitzt und nun tropfenweise 3 gr Essigsäureanhydrid zufließen lassen. Nach längerem Erwärmen wurde vom Ungelösten abfiltriert. Aus dem Filtrat schieden sich kleine, farblose Blättchen ab, welche sich durch ihren Schmelzpunkt (235°) und sonstige Eigenschaften als identisch mit dem hexaacetylierten Säureanhydrid erwiesen. Nach Zugabe von weiteren 10 gr Essigsäureanhydrid zu der Suspension der Säure in Aceton ging alles nach längerem Erwärmen in Lösung und beim Erkalten schied sich die ganze Säure in Form ihres hexaacetylierten Anhydrids ab. (Schmp. 236°).

Acetylierungsversuche mit Acetylchlorid und einer Lösung der Säure in Pyridin führten zu keinem Resultat. Ebenso die Anwendung von siedendem Eisessig. Im Einflußrohr entsteht mit Eisessig das Hexaacetylmethylendigallus-säureanhydrid.

Nachdem es so weder durch Abstufung und Verdünnung des Essigsäureanhydrids noch durch Anwendung

anderer Acetylierungsmethoden gelungen war, partiell acetylierte Produkte zu erhalten, wurde versucht, auf dem Wege der Verseifung zu solchen Körpern zu gelangen.

Versuche zur Verseifung des Hexaacetyl-metylendigallussäureanhydrids.

Es wurde zunächst die Verseifung durch Alkali untersucht. Verwendet wurde hierzu n-Natronlauge mit einem Zusatz von Natriumhydrosulfit zur Hintanhaltung der Oxydation der alkalischen Lösung durch den Luftsauerstoff.

2 gr Acetylkörper wurden unter Erwärmen auf dem Wasserbade in 50 ccm n-Natronlauge, in welcher 3 gr $Na_2 S_2 O_4$ gelöst worden waren, in Lösung gebracht. Es tritt dabei eine schwache Gelbfärbung auf. Es wurde dann rasch mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und Wasserdampf durchgeleitet, bis der erst in Flocken vorhandene, gelblichweiß gefärbte Niederschlag deutlich krystallinisch wurde. Nun wurde filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, der Rückstand auf dem Filter getrocknet und dann mit Schwefelkohlenstoff zur Entfernung des Schwefels, der von der Zersetzung des Hydrosulfits stammt, ausgekocht. Der mit Schwefelkohlenstoff und Aether gewaschene Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Bei 105° getrocknet.

Das erhaltene Produkt hatte alle Eigenschaften der schwerlöslichen Methylendigallussäure. Es enthält Spuren von Schwefel.

Eine Analyse der bei 105° getrockneten Substanz ergab:

0,1578 gr Substanz gaben 0,2968 gr CO_2 und 0,0471 gr H_2O

Gef. 51,30% C 3,34% H.

Somit war das Verseifungsprodukt schwerlösliche Methylendigallussäure.

Ebenso gelang es den Hexaacetylkörper durch Erwärmen mit einem Gemisch von gleichen Teilen Pyridin

und Alkohol, wie auch mit reinem Pyridin, wieder in die Säure selbst zu überführen. Durch anhaltendes Erwärmen des Acetylkörpers mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade entsteht ebenfalls die schwerlösliche Methylendigallussäure wieder.

Dagegen gelang es durch Verseifung des in Aceton gelösten Hexaacetylkörpers mittels konzentrierter Salzsäure einen anderen Acetylkörper herzustellen.

5 gr des Hexaacetylanhydrids wurden in 1100 ccm siedendem Aceton gelöst und nun 20 gr konzentrierte Salzsäure (1,19) zugegeben und $^1/_2$ h lang im Sieden erhalten. Dann wurde die erkaltete Lösung in das sechsfache Volumen Wasser gegossen, wobei sich ein flockiger, weißer Niederschlag, bestehend aus farblosen Nädelchen, abschied. Dieser wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, auf Ton abgepreßt und wiederholt aus Aceton umkrystallisiert. Bei 105° getrocknet.

Ausbeute: 3,0 gr.

Analyse: 0,2001 gr Substanz gaben 0.3882 gr CO_2 und 0,0708 gr H_2O

Gef. 52,91% C 3,96% H

Berechnet für C_{23} H_{20} O_{14}:

53,08% C 3,85% H

Diesen Werten nach ist dieser Körper eine tetraacetylierte Methylendigallussäure. Auffallend ist, daß bei dem Verseifungsprozeß auch die Anhydridgruppe aufgespalten wird und die beiden Carboxyle regeneriert werden.

Diese Tetraacetylmethylendigallussäure besteht aus langen, farblosen, kleinen Nadeln, die bei 252° schmelzen. Sie lösen sich schwer in heißem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Methylalkohol, sehr schwer in Aether. In heißem Aceton, Glycerin und Eisessig leicht löslich. Unlöslich in Ligroin, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol; dagegen leichtlöslich unter vollständiger Verseifung der Acetylgruppen in heißem Pyridin und Anilin. Von konzentrierten Säuren, wie

Schwefelsäure und Salzsäure wird die Substanz zu schwerlöslicher Methylendigallussäure verseift. Das Verseifungsprodukt gibt beim Erhitzen mit absolutem Alkohol die typischen Anhydridkrystalle und wurde so als das Ausgangsmaterial indentifiziert. In Alkalien, Ammoniak und Alkalikarbonaten löst sich die Substanz leicht farblos auf; es tritt aber an der Luft rasch Braunfärbung ein.

b.) Acetylierung des Anhydrids der schwerlöslichen Methylendigallussäure.

2 gr gutgetrocknetes Methylendigallussäureanhydrid wurden mit 10 gr Essigsäureanhydrid etwa 6 h lang im Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten der dunkelgelb gefärbten Lösung wurde in das 10fache Volumen Wasser eingegossen, kurz aufgekocht, abgesaugt, auf Ton abgepreßt und aus Eisessig umkrystallisiert. Bei 105° getrocknet.

Eine Analyse der getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

0,1745 gr Substanz gaben 0,3528 gr CO_2 und 0,0574 gr H_2O

Gef. 55,14% C 3,68% H

Berechnet (siehe S. 30): 55,29% C 3,75% H

Diese Substanz hatte das Aussehen und die Eigenschaften des Hexaacetylmethylendigallussäureanhydrids. Sie schmolz bei 236°.

Es entsteht also bei der Acetylierung des Anhydrids der Methylendigallussäure das gleiche Acetylprodukt, wie bei der Acetylierung der Säure selbst. Wenn man weiter das analytische Resultat der Verseifung des Acetylkörpers mittels konzentrierter Schwefelsäure (siehe S. 35) in Betracht zieht, so ist hiermit bewiesen, daß nur die Carboxyle der Säure an der Anhydridbildung beteiligt sind.

Benzoylierung.

Unter schwachem Erwärmen wurden 10 gr schwerlösliche Säure in 30 gr über geglühtem Kaliumkarbonat getrocknetem Pyridin gelöst und dann gut abgekühlt.

Nun wurden unter Rühren 24 gr Benzoylchlorid zutropfen lassen.[1]) Nachdem alles Benzoylchlorid zu gegeben, wurde das tief braunrot gefärbte Reaktionsgemisch einen Tag lang stehen gelassen und dann in das 10 fache Volumen Wasser eingetragen. Es schied sich dabei ein dickes, trübes Oel ab, das aus Benzoylverbindung und unverbrauchtem Benzoylchlorid bestand. Die ganze Masse wurde nun einige Stunden unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure stark gerührt, dann abgesaugt und der nunmehr erstarrte Kuchen auf Ton gut abgepreßt und zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Bei 105° getrocknet.

Ausbeute: 7,5 gr

Analyse:

1. 0,1833 gr Substanz gaben 0,4616 gr CO_2 und 0,0582 gr H_2O.
2. 0,1664 gr Substanz gaben 0,4192 gr CO_2 und 0,0534 gr H_2O.

Gef: 1. 68,68% C 3,55% H
2. 68,71% C 3,59% H

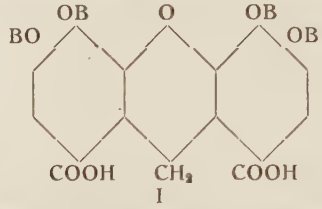
Berechnet für das Tetrabenzoyl-Anhydrid der Methylendigallussäure: $C_{43}H_{26}O_{13}$: 68,80% C 3,47% H.

Die Substanz ist in reinem Zustand ein feines, mehliges, weißes, amorphes Pulver, das leicht elektrisch wird. Am Licht färbt es sich allmählig rötlichgrau. In Wasser unlöslich, sehr leicht löslich in heißem Alkohol, Methylalkohol und Aceton. Schwerlöslich in Aether. Unlöslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin. In Benzol und Toluol in der Wärme löslich. In konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich. Beim Erhitzen färbt sich die schwefelsaure Lösung tief rot. In Alkalien, Ammoniak und Alkalikarbonaten ebenfalls mit gelber Farbe löslich, die langsam in braun umschlägt. Schmilzt unter Zersetzung bei 163°.

Versuche, die freien Hydroxyle dieses Benzoylderivates zu acetylieren, mißlangen; das Endprodukt war,

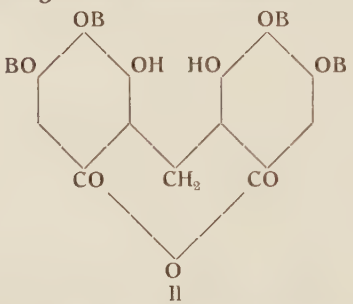
[1]) Hans Meyer, Konstitutionsvermittlung organ. Verb., S. 346.

wie der Schmelzpunkt (163°) zeigte, unveränderter Benzoylkörper. Es dürfte dieser Umstand entweder auf die folgende Konstitution des Benzoylkörpers ($B{=}C_6H_5\,CO$)



I

zurückzuführen sein, oder auf eine vorhandene sterische Hinderung bei folgender Konstitution:



II

Da aber im Hexaacetylmethylendigallussäureanhydrid die Anhyridgruppe wie in Formel II vorhanden ist, so dürfte auch für die Benzoylverbindung die Annahme der Formel II das richtige sein, also die eines Tetrabenzoylmethylendigallussäureanhydrids.

Abspaltung von CO_2 aus der schwerlöslichen Methylendigallussäure.

Nachdem verschiedene Versuche, eine CO_2-Abspaltung aus dem Methylendigallussäuremolekül herbeizuführen, mißlungen waren, gelang es durch Erhitzen der Säure mit Pyridin und Alkohol geringe Mengen eines um 1 CO_2 ärmeren Moleküls zu erhalten.

10 gr schwerlösliche Säure wurden in 30 gr getrocknetem Pyridin unter Erwärmen gelöst und dann 30 gr absoluter Alkohol zugegeben. Die Lösung wurde so 8 h lang im Sieden erhalten. Es schieden sich dabei allmählich geringe Mengen einer sehr kleinkrystallinischen

Substanz ab. Während des Kochens konnte mittels Kalkwasser das Auftreten von CO_2 nachgewiesen werden. Nachdem die Abscheidung nicht mehr weiter zunahm, wurde abfiltriert, der Rückstand auf dem Filter mit Alkohol ausgewaschen und wiederholt mit Alkohol ausgekocht, auf Ton abgepreßt und bei 110° getrocknet.

Ausbeute: 1,8 gr.

Die so erhaltene Substanz bildet ein aus mikrokrystallinen Prismen bestehendes leichtes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen unter Verkohlung. In Wasser unlöslich, sehr schwerlöslich in Alkohol und Aceton. Unlöslich in Aether, Ligroin, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol und Methylalkohol. In Alkalien und Alkalikarbonaten mit roter Farbe löslich, die an der Luft rasch in Braun umschlägt. In konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich, die beim Erwärmen auf cca. 40° tief grün wird und dann mit Oxydationsmitteln wie Na NO_2 und $(NH_4)_2$ SO_5 intensiv karminrot, wahrscheinlich infolge von Fluoronbildung. Oxydiert man mit Na NO_2, so scheidet sich beim Eingießen in Wasser nichts aus; es bildet sich eine gelbe Lösung, während bei der Oxydation mit Pyrosulfat das Oxydationsprodukt sich mit Wasser in Form violetter Flocken abscheiden läßt.

Analyse:

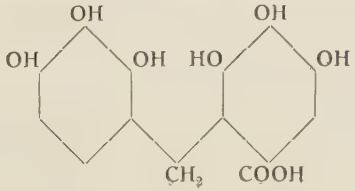
0,2063 gr Substanz geben 0,4114 gr CO_2 und 0,0730 gr H_2O.

Gef: 54,39 C% 3,96% H

Berechnet für C_{14} H_{12} O_8:

54.54% C 3,89% H

Es liegt also in diesem Körper eine 2, 3, 4, 2′, 3′, 4′ — Hexaoxyldiphenymethan-, —6— Karbonsäure vor:



Acetylverbindung:

0,5 gr des umstehend beschriebenen Körpers wurden mit 5 gr Essigsäureanhydrid 2 h lang am Rückflußkühler erhitzt. Dann in die 10 fache Menge kalten Wassers eingegossen, abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisert. Nach dem Abpressen auf Ton bei 105° getrocknet. Ausbeute: 0,3 gr.

Die so erhaltene Acetylverbindung bestand aus mikrokrystallinischen farblosen Nadeln, die in trockenem Zustand leicht elektrisch werden. Schmilzt unter Zersetzung bei 221°. In Alkalien in der Wärme unter Braunfärbung löslich; unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol, Aceton und Methylalkohol. Unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin. In heißem Eisessig leicht löslich.

Analyse: 0,1908 gr Substanz gaben 0,3898 gr CO_2 und 0,0740 gr H_2O

Gef: 55,70 % C 4,34 % H

Berechnet für das Hexaacetylderivat, C_{26} H_{24} O_{14}:
55,72 % C 4,28 % H.

Methylierung der schwerlöslichen Säure.

Versuche, die Säure mittels Jodmethyl und Alkali in einen Methyläther zu überführen, sind nicht gelungen; dagegen wurde durch Behandlung mit Dimethylsulfat und Alkali ein solcher erhalten neben geringen Mengen eines Esters.

10 gr Säure wurden in 250 gr Alkohol suspendiert und zum lebhaften Sieden erhitzt. Zu der siedenden Lösung wurden 30 gr Dimethylsulfat zugegeben. Dann wurde die Flamme unter dem Kolben weggenommen und nach Aufhören des Siedens langsam in kleinen Mengen Kalilauge 2 : 3 zufließen lassen. Es setzt eine sehr heftige Reaktion ein. Zunächst tritt an der Stelle, wo die Kalilauge in das Reaktionsgemisch einfließt, eine blaugrüne Färbung auf, die rasch in Rosa umschlägt. Die rötliche Färbung macht allmählig einem Gelb Platz und sobald nun das Schäumen nachgelassen, wurde

neuerdings Kalilauge (2:3) zugegeben, bis die Rosafärbung nur mehr langsam verschwindet. Nun wurden wieder 10 gr Dimethylsulfat und darauf wieder Kalilauge zugegeben, bis schließlich (beim 3. Male) die ganze Säure in Lösung gegangen war. War diese Lösung rötlich gefärbt, so wurden zweckmäßig einige Tropfen Dimethylsulfat zugegeben, so daß die Farbe des Gemisches wieder gelb wurde. Nun wurde die Lösung noch etwa 1 h im Sieden erhalten und dann erkalten lassen bis auf cca. 40°. Nun wurde Wasser zugesetzt bis zur Entstehung einer bleibenden Trübung. Nach einigem Stehen schieden sich kleine Krystalle aus. Diese wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen, auf Ton gut abgepreßt und aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und bei 110° getrocknet.

Die Ausbeuten schwanken. Beste Ausbeute: 8,5 gr

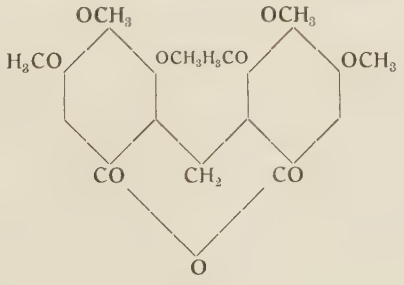
Analyse:

1. 0,2028 gr Substanz gaben 0,4472 gr CO_2 und 0,0961 gr H_2O
2. 0,1574 gr Substanz gaben 0,3468 gr CO_2 und 0,0734 gr H_2O

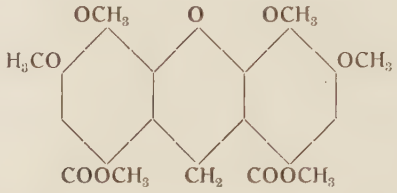
Gef: 1. 60.14% C 5,30% H
2. 60,09 % C 5,22% H

Berechnet für C_{21} H_{22} O_9:
60,29 % C 5,26% H

Aus diesen Analysen ergibt sich, daß in der Substanz das Anhydrid einer haxamethylierten Säure vorliegt; also Hexamethoxydiphenylmethandikarbonsäureanhydrid:



Daß dieser Körper nicht der Tetramethyläther des Tetraoxyxanthendikarbonsäuremethylesters



ist, ergibt sich aus der Tatsache, daß der Körper wohl in alkoholischer Kalilauge in Lösung geht, beim Erwärmen aber, selbst bei längerem Kochen dieser Lösung unverändert bleibt.

Eigenschaften: Glänzende, sehr regelmäßig ausgebildete, rautenförmige, rhombische Krystallblättchen. Schmelzpunkt 190°. Die Substanz löst sich weder in Alkalien noch deren Karbonaten in der Kälte. Erst beim Erhitzen mit Kali- oder Natronlauge geht sie unter schwacher Braunfärbung in Lösung. In konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich. In Wasser unlöslich, leichtlöslich in heißem Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Essigsäure; in Chloroform schwer löslich. Unlöslich in Benzol und Ligroin. Aus Eisessig krystallisiert der Körper in markasitkrystallähnlichen Formen (gezähnte, spießförmige Kryställchen). In konzentrierter Salpeter-Säure mit rotgelber Farbe löslich. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt (bis 220°) bleibt die Substanz vollkommen unverändert. Auch läßt sie sich durch anhaltendes Kochen in alkalischer Lösung nicht verseifen. Mit konzentrierter Salpetersäure geht der Aether zwar in Lösung, bleibt aber unverändert, beim Erwärmen damit wird er zerstört, ebenso mit Salpeterschwefelsäure.

Wurde aus der alkoholhaltigen Mutterlauge, die nach Abscheidung des Methyläthers erhalten wurde (siehe S. 45), der Alkohol mit Wasserdampf abdestilliert, so schied sich noch eine geringe Menge von Krystallen des Aethers ab, vermischt mit einigen farblosen Prismen, die sich hinsichtlich ihrer Form und Löslichkeit von der

dem Aether zu Grunde liegenden Säure wesentlich unterschieden.

Es lag nun die Vermutung nahe, daß dies ein Ester oder niedriger methylierter Aether sei.

In größerer, wenn auch immer noch geringer Ausbeute wurde der Körper erhalten, als nach folgender Vorschrift gearbeitet wurde.

10 gr Säure wurden in 250 ccm Alkohol suspendiert und zum Sieden erhitzt. Nun wurden 10 ccm Kalilauge 2 : 3 zugegeben und dann rasch 20 gr Dimethylsulfat. So wurde nun wiederholt mit Kalilauge und Dimethylsulfat versetzt. Bemerkenswert ist es, daß es auf diese Weise (es wurde zuerst Kalilauge und nicht Dimethylsulfat zugesetzt) nicht gelang, die Säure in größerer Menge in Lösung zu bringen, obwohl nach und nach über 100 gr Dimethylsulfat verbraucht wurden. Es wurde schließlich heiß filtriert und beim Erkalten krystallisiert unveränderte Säure aus, welche sowohl in Form ihres Anhydrids durch dessen typische Krystallform wie durch Acetylierung (Schmp. des Acetylproduktes: 236°) identifiziert werden konnte. Von der ausgeschiedenen Säure wurde abfiltriert und der Alkohol mit Wasserdampf abdestilliert. Nunmehr schied sich aus der wäßrigen Lösung eine geringe Menge in Prismen krystallisierter Substanz aus. Diese wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, abgepreßt, aus Alkohol umkrystallisiert und bei 105° getrocknet. Die Substanz ist erst farblos, färbt sich aber beim Trocknen dunkler.

Ausbeute: ca. 1 gr

Analyse:

0,1959 gr Substanz gaben 0,3846 gr CO_2 und 0,0765 gr H_2O

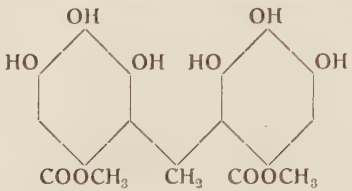
Gef: 53,55% C 4,37% H

Berechnet für $C_{13} H_4 (OH)_6 . (COOCH_3)_2$:

53,68% C 4,21% H

Die Substanz geht beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure und Alkohol in Methylendigallussäureanhydrid über; mit Essigsäureanhydrid liefert die Substanz Hexa-

acetylmethylendigallussäureanhydrid. Da Alkyläther der Phenole mit diesen Mitteln nicht verseift werden, ist anzunehmen, daß in diesen Körper ein Ester und zwar der Dimethylester der Methylendigallussäure



vorliegt.

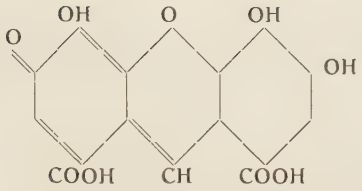
Eigenschaften: Farblose, an Luft und Licht sich gelblich färbende, lange, aber sehr kleine Prismen, Schmelzpunkt 262° unter Verkohlung. In Wasser sehr schwer löslich. Leichtlöslich in Alkohol und Aceton. Schwerlöslich in Äether. Unlöslich in Chloroform, Benzol, Ligroin. Löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erhitzen in Blaugrün übergeht. In Alkalien und deren Karbonaten, ebenso in Boraten und Acetaten löslich; in den beiden ersteren mit roter Farbe, die an der Luft rasch in Braun umschlägt; in letzteren beiden Salzlösungen fast farblos löslich.

Oxydation der schwerlöslichen Säure.

Möhlau hat durch mehrere Arbeiten nachgewiesen, daß alle Polyoxydiphenylmethane, welche in den beiden Phenylresten je eine OH-Gruppe in O-Stellung zur CH_2-Gruppe enthalten und weiter noch in m-Stellung zu einer dieser Hydroxylgruppen ein weiteres Hydroxyl, bei Einwirkung oxydierender Kondensationsmittel Fluorone bilden.[1])

So erhielten Möhlau und Kahl. wie schon früher erwähnt, aus schwerlöslicher Methylendigallussäure mittels Nitrosylschwefelsäure Trioxyfluorondikarbonsäure:[2])

[1]) Möhlau und Koch, Ber. d. D. Ch. Ges. B. XXVII 2888, Kahl, B. XXXI 143
[2]) Möhlau und Kahl, Ber. d. D. Ch. Ges. B. XXXI, S. 266.



Die beiden Autoren arbeiteten dabei nach folgender Vorschrift:

„5 gr bei 105° getrockneter Methylendigallussäure wurden in 150 gr konzentrierter Schwefelsäure unter vorsichtigem Erwärmen auf dem Wasserbade bis auf 55° gelöst.

Die Säure löst sich erst mit gelber Farbe, die bei etwa 55° in blau umschlägt. Nun wurde erkalten lassen und die berechnete Menge nitroser Schwefelsäure von bekanntem Gehalt an N_2O_3, vorsichtig unter Kühlung mit Wasser, zugefügt. Hierzu waren bei der Wiederholung des Möhlau-Kahl'schen Versuches 9,2 gr einer nitrosen Säure notwendig, die in 1 gr 0,116 gr N_2O_3 enthielt (der Gehalt an N_2O_3 wurde vorher mittels Titration mit $KMnO_4$ nach Lunge ermittelt). Das Reaktionsgemisch färbt sich schon nach Zusatz nur weniger Tropfen der nitrosen Säure violett und bei weiterer Zugabe intensiv rot. Dann wurde über Nacht stehen gelassen."

Während nun die rote, konzentriert schwefelsaure Lösung 3 Wochen lang an der Luft langsam Wasser absorbierte, schieden sich daraus rote, körnige Krystalle ab. Diese wurden über Glaswolle abfiltriert, auf Ton abgepreßt und dann über Schwefelsäure im Vakuum aufbewahrt.

Ausbeute: 6 gr.

Wie schon Möhlau und Kahl feststellten, ist dieser aus roten, dicken Prismen bestehende Körper ein Additionsprodukt von Schwefelsäure an Trioxyfluorondikarbonsäure. An der Luft zieht die Substanz rasch Wasser an. Es scheidet sich dabei eine dunkelrotbraun gefärbte, amorphe Masse ab und daneben entsteht eine rotgefärbte,

schwefelsaure Lösung, die bei weiterer Wasseraufnahme wieder braune Flocken abscheidet bis schließlich eine farblose Flüssigkeit bestehend aus verdünnter Schwefelsäure zurückbleibt. Beim Zusammenbringen mit viel Wasser zerfällt der Körper sofort in amorphe braune Substanz und Schwefelsäure.

Es war nun von Interesse die Menge der Schwefelsäure zu bestimmen, welche von dem Fluoron addiert wird.

Zu diesem Zweck wurde eine gewogene Menge der auf Ton gut abgepreßten Substanz mit 100 ccm Wasser ausgekocht, dann abfiltriert, das Filter mit Wasser gut ausgewaschen, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und darin die Schwefelsäure als $BaSO_4$ bestimmt.

0,4528 gr Substanz gaben 0,2530 gr $BaSO_4$ oder 23,47% H_2SO_4

Berechnet für $C_{15}H_8O_9 . H_2SO_4$:

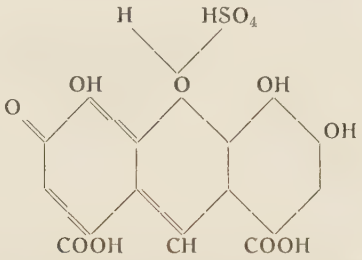
22,90% H_2SO_4.

Die etwas große Differenz zwischen dem Resultat der Analyse und den zu erwartenden Zahlen ist durch die Schwierigkeit zu erklären, die Substanz vollständig von anhaftender Schwefelsäure zu befreien, was durch einfaches Abpressen unmöglich sein dürfte. Es war also ohnehin schon ein zu hoher Wert zu erwarten.

Auch mit anderen Säuren wie Salzsäure entstehen salzähnliche Verbindungen. Erhitzt man frischgefällte Trioxyfluorondikarbonsäure mit nicht zu verdünnter Salzsäure (1 : 2), so geht ein geringer Teil des Farbstoffes mit roter Farbe in Lösung. Bei starker Verdünnung der salzsauren Lösung mit Wasser fallen nach einiger Zeit braune Flocken aus, während sich die Lösung entfärbt.

Da diese Eigenschaften stark an die Salzbildung schwacher Basen mit starken Säuren erinnern und eine direkte Aehnlichkeit mit der Salzbildung der Pyronderivate aufweisen, dürfte der Gedanke naheliegen, daß auch in den Fluoronen Verbindungen des bis heute noch umstrittenen, vierwertigen Sauerstoffatoms vorliegen.

Das Additionsprodukt von Schwefelsäure an 1 mol Trioxyfluorondikarbonsäure, dem analog den Pyronsalzen die Formel



gegeben werden kann, stellt dicke, dunkelrote Prismen vor, die in trockenem Zustande einen grünlichen, metallischen Glanz zeigen.

Beim Erhitzen verkohlt die Substanz ohne zu schmelzen. Mit allen hydroxylhaltigen Lösungsmitteln zerfällt sie in Schwefelsäure und Trioxyfluoronkarbonsäure. In anderen Lösungsmitteln wie Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin ist sie unlöslich.

Bei einem 2. Versuch nach der Vorschrift Möhlau's (siehe S. 49) wurde die rote, konzentriert schwefelsaure Lesung nach 1-tägigem Stehenlassen in 1 l kaltes Wasser eingerührt, wobei sich das Fluoronderivat in dunkelpurpurbraunen Flocken abschied. Dann wurde abgesaugt, mit heißem Wasser ausgewaschen und auf Ton abgepreßt. Zur Reinigung wurde die Substanz nochmals in 150 gr konzentrierter Schwefelsäure gelöst, neuerdings mit Wasser gefällt, abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen, auf Ton wieder abgepreßt, dann fein zerrieben und bei 110° getrocknet.

Ausbeute: 4 gr

Analyse;

0,1903 gr Substanz gaben 0,3774 gr CO_2 und 0,0403 gr H_2O

Gef: 54,09% C 2,37% H

Berechnet für $C_{15} H_8 O_9$:

54,22% C 2,41% H

Eigenschaften: Die Substanz ist in feuchtem Zu-

stande dunkelbraun gefärbt, trocken violettschwarz; amorphes Pulver. Verkohlt beim Erhitzen ohne zu schmelzen. In Wasser unlöslich, in heißem Alkohol mit roter Farbe schwerlöslich. In Aether unlöslich. Ebenso unlöslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol, Ligroin. Ziemlich leicht löslich in heißer Essigsäure mit roter Farbe, jedoch scheidet sich die Substanz beim Erkalten der Lösung nur teilweise und in sehr feiner Verteilung wieder aus. In konzentrierter Schwefelsäure leichtlöslich mit intensiv roter Farbe. In Alkalien und Alkalikarbonaten mit schöner kobaltblauer Farbe löslich, die namentlich in ersterer Lösung rasch in ein schmutziges Braun umschlägt. In Alkaliborat = und Alkaliacetatlösungen mit violetter Farbe löslich. Mit rein blauer Farbe in Pyridin. Mit Schwermetallsalzlösungen fallen aus den alkalischen Lösungen des Körpers die Schwermetallsalze des Fluorons in Form flockiger Niederschläge aus, die alle blaugrau über blau bis violett gefärbt sind. Eine Ausfärbung der Trioxyfluorondikarbonsäure auf vorgedruckter, gebeizter Baumwolle ergab wenig farbkräftige blaugraue, blaue und violette Töne, die sehr lichtunecht waren. Bereits nach einem Tag an gewöhnlichem Tageslicht ausgehängt waren sämtliche Färbungen stark verändert.

Der Chromlack, der ein braunstichiges Violett zeigt, färbt sich beim Nachchromieren, wie schon Möhlau feststellte, dunkelgrün. Auch dieser Farbton ist nicht lichtbeständig.

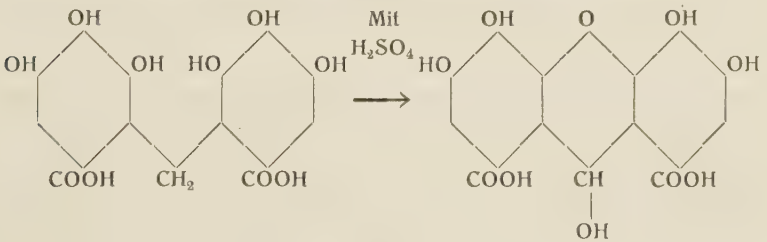
Außer der Methode Möhlau und Kahl's gelang es auch noch auf andere Art, die Trioxyfluorondikarbonsäure herzustellen.

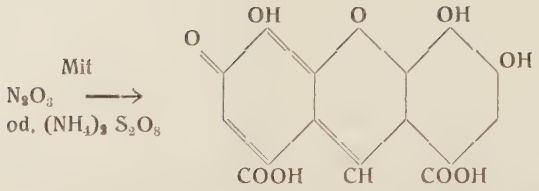
Die Methode der Oxydation mit nitroser Säure hat den Nachteil, daß jeder Ueberschuß von N_2O_3 die Ausbeute an Trioxyfluorondikarbonsäure vermindert, da N_2O_3 den Farbstoff zerstört, d. h. in gelbe wasserlösliche Körper von geringer Beständigkeit überführt.

Ein Oxydationsmittel, das diesen Nachteil nicht zeigt,

wurde gefunden in einer Lösung von Ammoniumpersulfat in verdünnter Schwefelsäure (1 : 5).

10 gr schwerlösliche Methylendigallussäure wurden unter Erwärmen auf dem Wasserbade auf ca. 50° in 300 gr konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Bei diesem Lösungsprozeß tritt bei Beginn der Grünfärbung, die schließlich bei 50° in Blau übergeht, eine Entwicklung von SO_2 ein. Es geht also bereits in der schwefelsauren Lösung beim Erwärmen Oxydation vor sich. Es gelang jedoch nicht, den Körper, der die blaue Färbung der Lösung hervorruft in analysenfähigen Zustande zu isolieren. Beim Eingießen der blauen, erkalteten Lösung in viel kaltes Wassers fallen dunkelbraun gefärbte Flocken aus, die sich aber nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen auf Ton nicht mehr mit blauer, sondern violettbrauner Farbe in konzentrierter Schwefelsäure lösen. Die gleiche Färbung tritt auf, sobald man ein Oxydationsmittel (nitrose Säure, Persulfat), zu der blauen Lösung bringt. Analysen der bis zur Gewichtskonstanz bei 110° getrockneten Substanz ergaben Werte für Kohlenstoff, die etwas niedriger sind als die Werte für Kohlenstoff der Trioxyfluorondikarbonsäure. Es läßt sich aber keine Formel aufstellen, für welche diese Werte Geltung hätten. Dagegen läßt sich wohl annehmen, daß beim Eingießen der blauen Lösung in Wasser und beim Trocknen des ausgefällten Körpers eine weitere Oxydation des die blaue Färbung hervorrufenden Körpers zu Trioxyfluorondikarbonsäure durch den Luftsauerstoff eintritt und daß folglich die Oxydation der schwerlöslichen Methylendigallussäure zu Formaldehydtrioxyfluorondikarbonsäure folgendermaßen verläuft:





Es wird also angenommen, daß das die Schwefelsäurelösung blaufärbende Zwischenprodukt eine Tetraoxyxanthydroldikarbonsäure ist.

Zu der so erhaltenen blauen Lösung wurde unter Kühlung mit kaltem Wasser eine Lösung von 5 gr Ammoniumpersulfat (theoretisch notwendig: 4,2 gr) in 50 gr Schwefelsäure 1 : 5 zugefügt. Die Farbe geht allmählig über Violett in Rot über. Die rote Lösung wurde nun in 1 l Wasser gegossen und weiter genau wie in der Vorschrift Möhlau's verfahren.

Die Analyse der bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergab:

0,1657 gr Substanz gaben 0,3288 gr CO_2 und 0,0370 gr H_2O

Gef:	54,12 % C	2,50 % H
Berechnet:	54,22 % C	2,41 % H

Möhlau und Kahl erwähnen, daß sich Zinkchlorid zur Kondensation der Methylendigallussäure zu Trioxyfluorondikarbonsäure nicht eigne. Dies ist allerdings der Fall, da in dem geschmolzenen Zinkchlorid sofort Verkohlung der Methylendigallussäure eintritt. Dagegen läßt sich die Kondensation ganz gut erreichen, wenn man auf folgende Weise vorgeht:

5 gr Säure wurden in 25 gr Eisessig suspendiert und nach Zugabe von 10 gr feinzerriebenen wasserfreien Zinkchlorid etwa 2 h lang am Rückflußkühler erhitzt bis zur vollständigen Lösung der Säure. Das Reaktionsgemisch färbt sich dabei intensiv blaugrün. Beim Oeffnen des Kolbens, d. h. beim Zutritt der Luft trat Dunkelfärbung des Gemisches auf. Das noch heiße Gemisch wurde unter Rühren in kaltes Wasser eingegoßen, wobei die gebildete Trioxyfluorondikarbonsäure in violettbraunen

Flocken ausfiel. Diese wurden abgesaugt, mit Wasser zweimal ausgekocht, abfiltriert und auf Ton abgepreßt. Dann zur Reinigung in konzentrierter Schwefelsäure (100 gr) (Lösung: rot) gelöst, mit Wasser wieder ausgefällt, abfiltriert, abgepreßt und bei 110° getrocknet. Ausbeute: 3,8 gr.

Analyse: 0,1738 gr Substanz gaben 0,3444 gr CO_2 und 0,0396 gr H_2O

Gef:	54,04% C	2,55% H
Berechnet:	54,22% C	2,41% H

Außer nach diesen drei Methoden läßt sich Trioxyfluorondikarbonsäure noch direkt aus Gallussäure gewinnen, indem man den Prozeß der Kondensation des Formaldehyds mit Gallussäure kombiniert mit dem Prozeß der oxydierenden Kondensation. Es gelang jedoch nicht mit der gewöhnlichen, 40 prozentigen Formaldehydlösung den gewünschten Körper zu erhalten, sondern es wurde statt dessen Trioxymethylen verwendet.

2 mol Gallussäure (10 gr) wurden mit 1 mol Trioxymethylen (2,4 gr) und 50 gr Schwefelsäure (1 : 4), der 4 gr Ammoniumpersulfat zugesetzt waren, anhaltend auf dem siedenden Wasserbade unter öfterem Umrühren erwärmt. Bei Anwendung konzentrierter Schwefelsäure bildet sich Rufigallussäure. Das Reaktionsgemisch färbt sich rasch dunkel, doch ist die Oxydation erst nach 10—12 stündigem Erhitzen vollständig. Nun wurde mit dem 3fachen Volumen Wasser versetzt, abgesaugt und zur Reinigung wie oben weiter verfahren.

Der Fortschritt der Oxydation läßt sich leicht prüfen, indem man eine kleine Probe von Zeit zu Zeit dem Gemisch entnimmt und mit konzentrierter Schwefelsäure in Lösung bringt. Erst wenn sich die Masse darin mit rein roter Farbe löst und diese Lösung beim Uebersättigen mit Alkalikarbonat sich rein blau färbt, ist die Oxydation vollendet.

Identifiziert wurde der so erhaltene Körper durch Acetylierung.

Acetylierung der Trioxyfluorondikarbonsäure.

3 gr der gut getrockneten Säure wurden unter Zusatz von einigen Körnchen wasserfreien Natriumacetats mit 20 gr Essigsäureanhydrid 6h lang am Rückflußkühler erwärmt, bis alles mit gelbbrauner Farbe in Lösung gegangen ist. Nun wurden nach dem Erkalten 30 gr Methylalkohol zugegeben, das gebildete Methylacetat abdestilliert und der gelblichbraun gefärbte Rückstand im Destillationskolben erst einmal unter Zusatz von Tierkohle aus Alkohol und dann aus Aceton umkrystallisiert und bei 110° getrocknet. Ausbeute 2,5 gr.

So wurden schwach gelblich gefärbte, unter dem Mikroskop farblose, kleine Blättchen erhalten, die unter Bräunung bei 143° schmolzen. (Möhlau und Kahl: 141°) Sie sind in heißem Alkohol löslich, leichter in heißem Aceton. An Aether, Ligroin, Benzol, Toluol, Chloroform unlöslich. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich gelb, welche Farbe beim Erwärmen rasch in Rot übergeht infolge der Verseifung der Acetylgruppen. In Alkalien löst sich die Substanz beim Erwärmen mit gelbbrauner Farbe. In Alkalikarbonaten beim Kochen mit blauer Farbe, die rasch in Braun umschlägt.

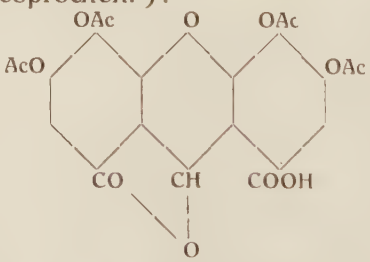
Analyse: 0,1846 gr Substanz gaben 0,3732 gr CO_2 und 0,0553 gr H_2O

Gef: 55,14% C 3,35% H

Berechnet für $C_{23}H_{16}O_{13}$:

55,20% C 3,20% H

Möhlau und Kahl haben diesem Körper die Konstitution zugesprochen.[1]):



[1]) Möhlau und Kahl, Ber. d. D. Ch. Ges. B. XXXI S. 269.

Benzolierung der Trioxyfluorondikarbonsäure.

2 gr des Fluorons wurden mit 8 gr Benzoylchlorid im Oelbad 6h lang auf 140–150° erhitzt. Bei ca. 90—100° begann ein lebhaftes Schäumen unter Entwicklung von HCl. Nach Verschwinden der HCl-Entwicklung wurde die Schmelze in Wasser gegossen und damit unter Rühren gekocht, bis das anfangs ölige Produkt fest geworden, d, h. bis alles überschüssige $C_6 H_5 CO Cl$ zerstört war. Nun wurde abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen, auf Ton abgepreßt und bei 105° getrocknet. Das trockene, braune Produkt wurde mit Benzol ausgekocht, abfiltriert und die noch heiße Benzollösung mit Alkohol bis zur Trübung versetzt. Nach mehrtägigem Stehen hatten sich gelblich-braun gefärbte, undeutlich krystallisierte Massen abgeschieden, die abfiltriert, mit kaltem Alkohol gewaschen und dann aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und bei 105° getrocknet wurden. Ausbeute: 1 gr.

Analyse:

1. 0,1679 gr Substanz gaben 0,3956 gr CO_2 und 0,0462 gr H_2O

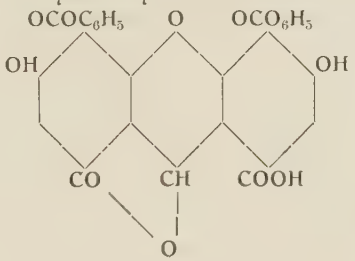
Gef: 64,26% C 3,08 H

2. 0,1770 gr Substanz gaben 0,4176 gr CO_2 und 0,0478 gr H_2O

Gef: 64,35% C 3,02% H

Berechnet für $C_{20} H_{16} O_{11}$: 64,44% 2,96% H

Nach diesen Analysenresultaten ist der Benzoylkörper das Dibenzoylderivat eines Anhydrids des der Trioxyfluorondikarbonsäure zu Grunde liegenden Carbinols, der Tetraoxyxanthydroldikarbonsäure, also:



Bei weiterer Behandlung dieses Körpers mit Benzoylchlorid gelang es nicht, noch höher benzoylierte Derivate zu erhalten.

Eigenschaften: Diese Substanz besteht aus büschelförmig gruppierten, undeutlich krystallisierten, mikroskopisch kleinen, flachen Prismen von gelblicher Farbe. In Wasser unlöslich, ziemlich schwerlöslich in Alkohol und Aceton, noch schwerer in Chloroform, fast unlöslich in Aether. Leicht löslich in Benzol und Toluol. In konzentrierter Schwefelsäure löslich mit roter Farbe. In Alkalien beim Erwärmen löslich mit brauner Farbe. In Alkalikarbonat unlöslich. Schmilzt unter Bräunung bei 232°.

Reduktion der Trioxyfluorondikarbonsäure.

Auch das Reduktionsprodukt der Trioxyfluorondikarbonsäure wurde von Möhlau und Kahl bereits näher untersucht. Sie verwendeten als Reduktionsmittel Traubenzucker, den sie auf die Lösung des Fluoronderivates in Natriumkarbonatlösung einwirken ließen. [1])

Nach dieser Methode wurden jedoch nur so geringe Ausbeuten an Tetraoxyxanthendikarbonsäure erhalten, daß versucht wurde, diesen Körper mittels anderer Reduktionsmittel zu erhalten. Ein einigermaßen befriedigendes Resultat wurde nach folgender Methode erhalten, mit welcher man jedoch nicht direkt zu der freien Tetraoxyxanthendikarbonsäure, sondern zu deren Tetraacetylderivat gelangt.

5 gr Trioxyfluorondikarbonsäure wurden mit 60 gr Eisessig zum Sieden erhitzt, dann ein Tropfen verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) zugesetzt und langsam Zinkstaub eingetragen, wozu cca. 6 gr notwendig waren. Nun wurde der größte Teil des Eisessigs abdestilliert und der Rückstand mit 20 gr Essigsäureanhydrid versetzt 2 h lang damit am Rückflußkühler erhitzt. Es wurde dadurch die gebildete Tetraoxyxanthendikarbonsäure, die

[1]) Möhlau und Kahl, Ber. d. D. Ch. Ges. B. XXXI S. 370.

sich aus der essigsauren Lösung in unbefriedigender Weise abscheiden ließ, in ihren Acetylkörper übergeführt. Zu der erkalteten Reaktionsmasse wurden 50 gr Methylalkohol gegeben, kurze Zeit erhitzt und dann das gebildete Methylacetat abdestilliert. Der trockene Rückstand wurde im Kolben mit heißem Alkohol behandelt. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich beim Erkalten kleine, glänzende Blättchen von gelblicher Färbung ab, die zur Reinigung nochmals aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert wurden. Bei 120° getrocknet Ausbeute: 2,5 gr.

Analyse:

0,1932 gr Substanz gaben 0,3886 gr CO_2 und 0,0608 gr H_2O

Gef: 54,85% C 3,52% H

Berechnet für Tetraacetyltetraoxyxanthendikarbonsäure, $C_{23}H_{18}O_{13}$:

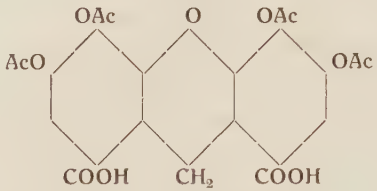
54,98% C 3,59% H

Eigenschaften: Diese Acetylverbindung besteht aus farblosen, glänzenden Blättchen von ähnlicher Gestalt wie die Krystalle des Hexaacetylmethylendigallussäureanhydrids. Schmelzpunkt: 245°. (Möhlau: 241°). Sie lösen sich leicht in Eisessig, schwer in Alkohol. Unlöslich in Aether, Chloroform, Ligroin, Benzol. Leichtlöslich in Aceton und Pyridin. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper gelb, die Lösung färbt sich auf Zusatz von Nitrit rot. In Alkalien löst sich die Substanz beim Erhitzen mit brauner Farbe. In Alkalikarbonat unlöslich.

Beim längeren Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade wurden farblose, mikroskopische Prismen erhalten, die aus verdünnten Alkohol, zu kugeligen Aggregaten vereinigt, auskrystallisierten, Dieses Verseifungsprodukt löste sich in konzentrierter Schwefelsäure ebenfalls gelb; die Lösung färbte sich beim Versetzen mit Natriumnitrit rot.

Aus der Analyse und den Eigenschaften dieses Acetylkörpers ergibt sich, daß er mit der bereits von

Möhlau und Kahl dargestellten Tetraacetyltetraoxyxanthendikarbonsäure



(Ac = Acetylrest)

identisch ist.

Bromierung unter zugleich verlaufender Oxydation und CO_2-Abspaltung.

Verschiedene Versuche, die schwerlösliche Methylendigallussäure zu bromieren, führten zu keinem Resultat. Verwendet man Alkohol als Verdünnungsmittel für das Brom, so wird die Säure unter starker Erwärmung vollständig zerstört unter Bildung von Oxalsäure. Bei guter Kühlung geht die Oxydation zu Oxalsäure nur langsam vor sich. In Lösungsmitteln wie Aether, Chloroform, Benzol usw. wird die Säure von Brom überhaupt nicht angegriffen.

Dagegen in Eisessig suspendiert gelang es ein Bromderivat herzustellen, und zwar zeigte sowohl der Verlauf der Reaktion, sowie die Eigenschaften des erhaltenen Körpers, der sehr viele Aehnlichkeiten mit der Trioxyfluorondikarbonsäure aufwies, daß zugleich eine Oxydation stattgefunden hatte.

50 gr bei 105° getrockneter schwerlöslicher Methylendigallussäure wurden in 200 gr Eisessig suspendiert und dann zunächst die theoretisch zum Ersatz eines H-Atoms nötige Menge Brom (22,5 gr) zugegeben. Es trat dabei nach einiger Zeit eine intensive Rotfärbung der Flüssigkeit auf. Doch ging nicht alle Säure in Lösung trotz längeren Erwärmens bis zum Verschwinden der Bromdämpfe im Kolben. Dies mag daran liegen, daß ein Teil des Broms verbraucht wird zur Bildung von Mono-

bromessigsäure, was sich dadurch bestätigte, daß sich im Kühlrohr des Rückflußkühlers Krystalle von Monobromessigsäure ansammelten. Ein anderer Teil des Broms wird verbraucht zur Oxydation der Säure. Es wurde daher langsam noch mehr Brom während des Siedens zutropfen lassen, bis alle Säure in Lösung ging. Dazu waren noch cca. 30 gr Brom notwendig. Die Lösung war dunkelrot gefärbt. Nach dem Erkalten hatte sich eine dunkelrot gefärbte, undeutlich krystallisierte Masse abgeschieden, die abgesaugt und auf Ton abgepreßt wurde. (Lösung A und Rückstand B).

Da die Wahrnehmung gemacht wurde, daß die ausgeschiedenen Krystalle in einer heißen Lösung von konzentrierter Bromwasserstoffsäure in Eisessig löslich sind und sich daraus in Form der roten, undeutlich ausgebildeten Prismen wieder abscheiden, daß sie weiter in Wasser zu einer amorphen, dunkelbraungefärbten Masse zerfallen, so lag der Gedanke nahe, daß es sich in diesen roten Krystallen um eine ähnliche salzartige Verbindung mit HBr handle, wie in dem Anlagerungsprodukt von 1 mol Schwefelsäure an 1 mol Trioxyfluorondikarbonsäure.

Die rote Lösung (A) wurde mit ihrem doppelten Volumen Wasser versetzt und schied nach längerem Stehen eine ziemliche Menge dunkelbraun gefärbter Substanz aus. Diese wurde abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen, und, da Versuche, sie durch Krystallisation aus irgend einem Lösungsmittel zu reinigen, fehlschlugen, in einer konzentrierten Schwefelsäure gelöst und daraus mit Wasser wieder ausgefällt. Nach dem Auswaschen des Niederschlages mit heißem Wasser auf Ton abgepreßt und bei 110° getrocknet.

Ausbeute: 9 gr.

Analyse:

1. 0,1697 gr Substanz gaben 0,2996 gr CO_2 und 0,0344 gr H_2O

Gef: 48,15% C 2,27% H

2. 0,1932 gr Substanz gaben 0,3414 gr CO_2 und 0,0397 gr H_2O

Gef: 48,19% C 2,30% H

Berechnet für $C_{13} H_7 O_5 Br$:

48,29% C 2,17% H

3. Eine Br-Bestimmung nach Carius ergab aus 0,1990 gr Substanz 0,1151 gr Ag Br = 24,61% Br. Berechnet für $C_{13} H_7 O_5 Br$: 24,77% Br.

4. Eine Br-Bestimmung in den aus der Lösung abgeschiedenen roten Krystallen (B) nach der gleichen Methode ergab, daß tatsächlich in diesen Krystallen ein Anlagerungsprodukt von 1 Mol HBr an den Körper $C_{13} H_7 O_5 Br$ vorliegt.

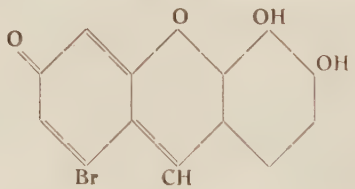
Die Krystalle wurden zu diesem Zweck durch Abpressen auf Ton so gut als möglich von anhaftender Essigsäure und Bromwasserstoffsäure befreit und noch 2 h auf 105° erhitzt.

0,1462 gr Substanz gaben 0,1365 gr Ag Br=40,31% Br

Berechnet für $C_{13} H_7 O_5 Br . HBr$: 39,60% Br.

(Die große Abweichung des praktischen Analysenresultats (+ 0,71%) ist begründet in der Schwierigkeit, die Substanz ganz von anhaftenden Verunreinigungen zu befreien). Zudem zerfällt die Substanz sehr leicht in HBr und $C_{13} H_7 O_5 Br$ beim Erhitzen über 110°.

Nach diesen Analysen zu schließen ist die Substanz also, wenn man ihr Möhlau und Kahl's Struktur der Trioxyfluorondikarbonsäure zu Grunde legt:



Trioxybromfluoron.

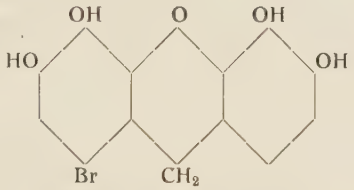
Es geht also bei den Bromierungsprozeß nebenher

1. Abspaltung von 2 mol CO_2 aus 1 mol Methylendigallussäure

2. eine Oxydation dieser Säure zum zugehörigen Fluoron.

In der umstehend aufgestellten Strukturformel ist angenommen, daß das Brom in den chinoiden Ring des Fluorons eingetreten ist, da diese Annahme einen Stützpunkt besitzt in dem chemischen Verhalten der Chinonverbindungen gegenüber Halogen.

Auch in seinen Eigenschaften erweist sich der Körper als Fluoron. Von Reduktionsmitteln wie Essigsäure und Zink wird er reduziert unter Entfärbung. Es gelang jedoch nicht, größere Mengen des zu erwartenden Reduktionsproduktes



Tetraoxybromxanthen

in analysenfähigen Zustande herzustellen.

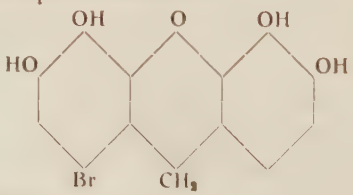
Ebenso wenig gelang es, den Acetylkörper, der durch Erhitzen des Fluorons mit Essigsäureanhydrid als braune amorphe Masse erhalten wurde, in reinem Zustande in größeren Mengen darzustellen. Der Acetylkörper schied sich aus seinen Lösungsmitteln, Alkohol, Essigsäure und Aceton, immer amorph und sehr fein verteilt mit brauner Farbe aus. Es gelang nicht, seine Lösungen mit Tierkohle wesentlich zu entfärben und so bessere Krystallisationen zu erhalten. Beim Erhitzen schmolz er unter Braunfärbung zwischen 130° und 150°.

Eigenschaften: Trioxybromfluoron bildet ein in trockenem Zustande schwarzblau gefärbtes, amorphes Pulver. In feuchtem Zustande ist es dunkelbraun gefärbt. Beim Erhitzen zersetzt es sich ohne zu schmelzen unter Verkohlung. Schwerlöslich in Alkohol, Aceton und Eisessig. Unlöslich in Aether, Benzol, Toluol, Ligroin, Chloroform. Sehr schwerlöslich in heißem Wasser. In verdünnten Mineralsäuren etwas löslich mit roter Farbe. In konzentrierter

Schwefelsäure löslich mit intensiv roter Farbe; fällt daraus beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Ebenso löst es sich in HBr-haltiger Essigsäure. In Alkalien löst es sich mit intensiv blauer Farbe, die an der Luft rasch über Grün in Braun übergeht. In Alkalikarbonat gelöst, ist die blaue Farbe beständiger. Ebenso geht es in Pyridin und in alkoholischen Alkaloidlösungen mit schön blauer Farbe leicht in Lösung. Mit Lösungen der Erdalkalien und Schwermetalle fallen aus den alkalischen Lösungen blau bis violett gefärbte Lacke aus. Das Trioxybromfluoron färbt gebeizte Baumwolle zwar an, doch sind die Färbungen, die je nach der Beize blau bis violett sind, wenig schön und lichtunecht. Bereits nach eintägiger Belichtung hatte sich der Farbton sehr stark verändert.

In konzentriert schwefelsaurer Lösung mit Nitrit versetzt wird das Trioxybromfluoron unter Bildung von zum Teil gelb gefärbter, in Wasser leichtlöslicher Zersetzungsprodukte, worunter sich auch Oxalsäure befindet, zerstört. Caro'sche Säure verändert den Körper in schwefelsaurer Lösung nicht mehr weiter.

In alkalischer Lösung mit Zinkstaub erhitzt tritt Entfärbung ein. Beim Ansäuern der gelb gefärbten, abfiltrierten Lösung fielen gelbbraun gefärbte Flocken in geringer Menge aus. Diese lösten sich in Alkalien mit brauner, in Schwefelsäure mit gelber, allmählig in rot übergehender Farbe. Dieses Reduktionsprodukt zersetzte sich beim Erhitzen ebenfalls ohne zu schmelzen. Nach diesen Eigenschaften, die denen der Tetraoxyxanthendikarbonsäure sehr ähnlich sind, dürfte in diesem Körper wohl das Tetraoxybromxanthen



vorgelegen haben.

Es gelang auch, von diesem Trioxybromfluoron ein ähnliches Salz mit Schwefelsäure herzustellen, wie von der Trioxyfluorondikarbonsäure.

Läßt man die rote Lösung des Körpers in konzentrierter Schwefelsäure an der Luft langsam Wasser anziehen, so scheiden sich allmählig metallisch glänzende Häutchen und Krusten ab, bestehend aus roten, körnigen, mikroskopisch kleinen Krystallen. Diese wurden über Glaswolle abfiltriert und auf Ton gut abgepreßt und im Exsikkator aufbewahrt.

0,1460 gr der möglichst gut abgepreßten Krystalle wurden mit cca. 40 cm Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt waren, kurz aufgekocht, abfiltriert und im Filtrat eine Schwefelsäurebestimmung ausgeführt.

0,1460 gr Substanz gaben 0,0821 gr $BaSO_4$ = 23,62% H_2SO_4.

Berechnet für $C_{13}H_9O_9BrS = C_{13}H_7O_5Br . H_2SO_4$: 23,28% H_2SO_4.

Cinchoninsalz des Trioxybromfluorons.

Während es nicht gelang, reines Alkali- oder Ammoniumsalz des Trioxybromfluorons zu gewinnen, war es verhältnismäßig leicht, ein reines Cinchoninsalz dieses Körpers zu gewinnen.

Dieses Cinchoninsalz

$$C_{13}H_7O_5Br . C_{19}H_{22}N_2O$$

wurde erhalten, indem zu der Lösung von 0,9 gr Cinchoninbase (1 mol) in 50 ccm heißem Alkohol 1 g Trioxybromfluoron (1 mol) zugegeben und dann etwa $^1/_2$ h am Rückflußkühler gekocht wurde bis zur möglichst vollständigen Lösung. Nun wurde die blaue Lösung heiß abfiltriert und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Bei längerem Stehen schieden sich kobaltblau gefärbte Krusten ab, die 2 mal aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Dann bei 110° getrocknet. Analyse:

1. 0,1871 gr Substanz gaben 0,4258 gr CO_2 und 0,0771 gr H_2O

Gef: 62,07 % C 4,61 % H

Berechnet für $C_{13} H_7 O_5 Br . C_{19} H_{22} N_2 O$:

62,23 % C 4,70 % H

2. Eine Br-Bestimmung gab aus 0,1875 gr Substanz 0,0575 gr Ag Br = 13,05 % Br

Berechnet für $C_{13} H_7 O_5 Br . C_{19} H_{22} N_2 O$:

12,97 % Br.

Nach diesen Analysenresultaten ist also der Körper ein Additionsprodukt von 1 mol Cinchonin an 1 mol Trioxybromfluoron.

Das Cinchoninsalz besteht aus mikroskopischen, undeutlichen, kobaltblauen Prismen. In Wasser sehr schwerlöslich. In Alkohol in der Wärme ziemlich leichtlöslich. In Aether sehr schwer löslich. Schwerlöslich in Aceton. Unlöslich in Chloroform, Benzol, Ligroin.

Zum Vergleich der chemischen Eigenschaften der schwerlöslichen mit denen der leichtlöslichen Methylendigallussäure wurden eine Anzahl der vorbeschriebenen Versuche in analoger Weise mit der leichtlöslichen Säure ausgeführt, um so etwa vorhandene Konstitutionsunterschiede festzustellen.

II. Teil

Untersuchung der leichtlöslichen Methylendigallussäure.

Die bei der Herstellung der schwerlöslichen Säure als Nebenprodukt in ziemlich geringen Ausbeuten erhaltene leichtlösliche Methylendigallussäure stellt in frisch bereitetem Zustande ein rein weißes Pulver vor, das aus mikroskopisch kleinen, farblosen, langen Prismen besteht.

Beim längeren Aufbewahren am Licht färbt es sich rötlich. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Verkohlung, ohne zu schmelzen. In trockenen Zustande wird sie beim Reiben leicht elektrisch. In kalten Wasser sehr schwerlöslich, in heißem ziemlich leichtlöslich mit gelber Farbe. In Alkohol, Methylalkohol und Aceton leichtlöslich. Ziemlich schwerlöslich in Eisessig. Sehr schwerlöslich in Aether. Unlöslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff. In konzentrierter Schwefelsäure leichtlöslich mit grüngelber Farbe, die rasch in Grün übergeht. Mit Nitrit- und Persulfatlösung färbt sich die schwefelsaure Lösung intensiv rot. In Alkalien mit roter Farbe löslich, die an der Luft rasch in Braun übergeht. In Alkalikarbonaten, Ammoniak und und Pyridin mit gelber Farbe löslich. Ebenso leichtlöslich in Alkaliborat und -acetatlösung. Von Salpetersäure und andern energischen Oxydationsmitteln wird sie in Oxalsäure übergeführt.

Eine Analyse der mehrmals aus Wasser umkrystallisierten, bei 105° getrockneten Substanz ergab:

0,1909 gr Substanz gaben 0,3588 gr CO_2 und 0,0558 gr H_2O

Gef: 51,26% C 3,27% H

Berechnet für $C_{15} H_{12} O_{10}$:

51,13% C 3,41% H.

Nach dieser Analyse ist diese Säure der schwerlöslichen Methylendigallussäure isomer. Der Annahme, in diesem Körper liege ein Polymerisationsprodukt der schwerlöslichen Säure vor, steht schon die Tatsache entgegen, daß die Säure in verschiedenen Lösungsmitteln um vieles leichter löslich ist als die schwerlösliche Säure, ein Unterschied, der nicht für die Annahme eines größeren Moleküls in der leichtlöslichen Säure spricht. Andererseits scheiterte die Bemühung, mittels einer Molekulargewichtsbestimmung Anhaltspunkte zu bekommen, an den Löslichkeitsverhältnissen der beiden Säuren gegenüber den hierzu geeigneten indifferenten Lösungsmitteln.

Zunächst war es von Interesse, Salze der leichtlöslichen Säure zu erhalten, wenn möglich auf die gleiche Art, wie die der schwerlöslichen Säure.

Salze der leichtlöslichen Säure.

Natriumsalz: 1 gr der Säure wurde in 25 ccm absolutem Alkohol unter Erwärmen gelöst und zu der siedenden Lösung eine frisch bereitete Lösung von Natriumäthylat in Alkohol zugegeben. Es fällt sofort eine tiefbraun gefärbte Masse aus. Das Natriumäthylat wurde tropfenweise solange zugegeben, als noch etwas ausfiel. Dann wurde abgesaugt und mit heißem Alkohol behandelt, wieder abgesaugt, mit heißem Alkohol ausgewaschen und auf Ton abgepreßt. Bei 105° getrocknet.

Eine Na-Bestimmung ergab aus 0,2046 gr Substanz 0,1328 gr Na_2SO_4 = 21,05% Na.

Berechnet für $C_{15} H_8 O_{10} Na_4$: 20,90% Na.

Nach dieser Analyse ist also dieses Natriumsalz

analog dem der schwerlöslichen Säure konstituiert, indem wir dort 4 H-Atome durch Na ersetzt sind.

Dieses Natriumsalz stellt ein dunkelbraun gefärbtes, amorphes Pulver vor, das sich mit brauner Farbe sehr leicht in Wasser löst; sehr schwerlöslich in heißem Alkohol. Unlöslich in den anderen Lösungsmitteln. Mit Säuren wird die leichtlösliche Säure wieder in Freiheit gesetzt, wie durch Acetylierung und Bestimmung des Schmelzpunktes des erhaltenen Acetylderivates (Schmp: 270°) (siehe S. 73) festgestellt wurde.

Baryumsalz: 1 gr Säure wurde in 30 ccm Alkohol gelöst, zum Sieden erhitzt und dann vorsichtig Barytwasser zugegeben, bis kein Niederschlag mehr entstand, wozu cca. 20 ccm Barytwasser (48 gr Ba $(OH)_2$ im l) notwendig waren. Der Niederschlag war tief violett gefärbt und voluminös, Er wurde abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Bei 105° getrocknet.

Eine Ba-Bestimmung ergab aus 0,2358 gr Substanz 0,1489 gr $BaSO_4$ = 37,17% Ba.

Berechnet auf $C_{30}H_{18}O_{20}Ba_3$: 37,12% Ba.

Dieser Bestimmung zufolge ist auch das Ba-Salz dieser Säure vollständig analog dem der schwerlöslichen Säure zusammengesetzt, indem 3 Ba an 2 mol Säure gebunden sind.

Das Baryumsalz ist amorph, frisch dargestellt violett, nach dem Trocknen dunkelbraun gefärbt. In heißem Wasser schwerlöslich mit brauner Farbe, noch schwerer und ebenfalls braun löslich in Alkohol. Unlöslich in Aether, Chloroform usw. Mit verdünnter Salzsäure fällt leichtlösliche Säure aus.

Kupfersalz: Bedeutend anderer Art gestaltet sich der Aufbau des Kupfersalzes dieser Säure, indem 6 Cu (OH)-Reste an den Säurerest gebunden werden.

1 gr Säure wurde in 25 ccm Alkohol gelöst und zu der siedenden Lösung eine Lösung von neutralem Kupferacetat in Wasser zufließen lassen. Es entsteht sofort ein dunkelbraun gefärbter Niederschlag, der abgesaugt

und mit heißem Alkohol gewaschen wurde. Bei 105° getrocknet.

Eine Cu-Bestimmung ergab aus 0,2195 gr des Cu-Salzes 0,1266 gr CuO = 46,08% Cu.

Berechnet für $C_{15} H_{12} O_{16} Cu_6$: 46,03% Cu.

Es liegt also in diesem Salz eine Verbindung von 6 Cu(OH)-Resten mit dem Säurerest vor, ein basisches Kupfersalz.

Dieses Salz ist ein amorphes, dunkelbraun gefärbtes Pulver, in heißem Wasser mit brauner Farbe etwas löslich, unlöslich in allen anderen Lösungsmitteln. Mit verdünnter Salzsäure entsteht daraus wieder leichtlösliche Methylendigallussäure, wie durch Acetylierung nachgewiesen werden konnte.

Anhydrid der leichtlöslichen Säure.

Dieser Körper, bereits von Möhlau und Kahl dargestellt, entsteht, wenn man die Säure mit einer zu ihrer Lösung ungenügenden Menge HCl-haltigen Wassers erhitzt, am besten beim Erhitzen damit auf 110°.

3 gr Säure wurden in 10 ccm Wasser, dem 3 Tropfen konzentrierter Salzsäure zugesetzt waren, suspendiert und damit in einer Druckflasche 6 h lang im Kochsalzbade erhitzt. Dann wurde erkalten lassen, der Inhalt der Flasche mit Wasser auf eine kleine Nutsche gespült, abgesaugt, und dann mit verdünntem Alkohol ausgekocht, auf Ton abgepreßt und bei 110° getrocknet. Ausbeute: ca. 2,5 gr.

Die Analyse der getrockneten Substanz ergab:

1. 0,2058 gr Substanz gaben 0,3962 gr CO_2 und 0,0598 gr H_2O

Gef: 52,50% C 3,25% H

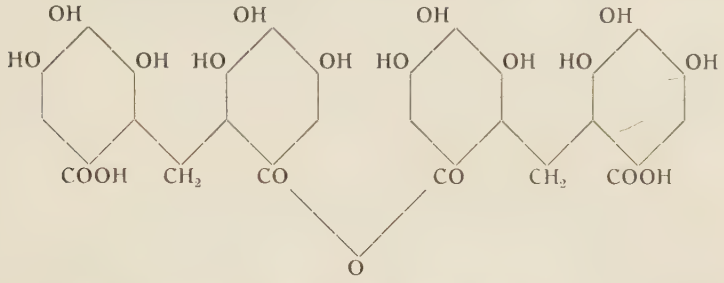
2. 0,2023 gr Substanz gaben 0,3900 gr CO_2 und 0,0561 gr H_2O

Gef: 52,58% C 3,10% H

Berechnet für $C_{30} H_{22} O_{19}$:

52,47% C 3,20% H

Es liegt demnach in dieser Substanz, wie bereits Möhlau feststellte, ein Anhydrid aus 2 mol der Säure vor:



Eine weitere, einfachere Methode zur Herstellung dieses Anhydrids wurde gefunden gelegentlich von Versuchen zur Herstellung von Estern der Säure.

1 gr Säure wurde in 30 gr absolutem Alkohol gelöst und zum Sieden erhitzt und nun 3 gr konzentrierte Salzsäure zugegeben. Schon nach kurzem Kochen begann die Ausscheidung sehr kleiner, rötlich gefärbter Krystalle. Nachdem die Ausscheidung nicht mehr weiter zunahm, wurde abfiltriert, mit verdünnten Alkohol ausgekocht und nach dem Abfiltrieren auf Ton abgepreßt und bei 110° getrocknet.

Ausbeute: cca 0,8 gr.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,2014 gr Substanz gaben 0,3866 gr CO_2 und 0,0592 gr H_2O

Gef.: 52,35% C 3,29% H

Eigenschaften: Das Anhydrid der leichtlöslichen Säure besteht aus rhombischen, körnigen, undeutlich ausgebildeten Krystallen. Die aus der alkoholischen Lösung (2. Methode) gewonnenen sind sehr klein. Farblos, als feines Pulver rötlich gefärbt. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen unter Verkohlung. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, heißem Alkohol und Aceton. Unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform. Löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe. In Alkalien mit brauner, in Alkalikarbonaten und im Ammoniak mit gelber Farbe löslich.

Möhlau und Kahl nehmen die Anhydridbindung in diesem Körper zwischen 2 Carboxylgruppen an, welche Anschauung ja auch die größte Wahrscheinlichkeit für sich hat. Um einen direkten Beweis hiefür zu liefern, wurde sowohl die Säure als auch ihr Anhydrid in ihr Acetylprodukte übergeführt.

Acetylierung der Säure.

4 gr leichtlösliche Methylendigallussäure wurden in 25 gr. Essigsäure-Anhydrid suspendiert und damit am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die Säure ging dabei mit gelbbrauner Farbe in Lösung. Nach zweistündigem Erhitzen wurde erkalten lassen und dann mit Wasser versetzt bis zur Abscheidung des Acetylproduktes. Dieses wurde abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Bei 110° getrocknet. Ausbeute: 4,5 gr.

Die Analyse der bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergab:

1. 0,2322 gr Substanz gaben 0,4650 gr CO_2 und 0,0781 gr H_2O

   Gef.: 54,62 % C 3,76 % H

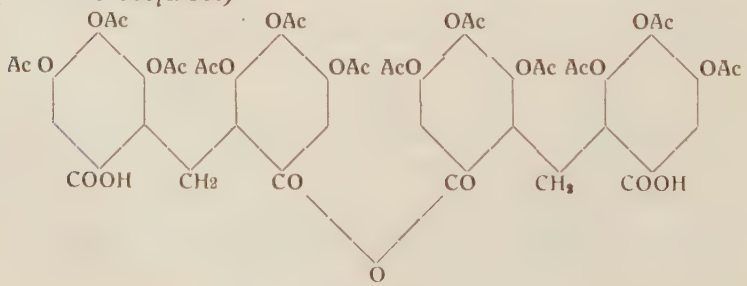
2. 0,2100 gr Substanz gaben 0,4198 gr CO_2 und 0,0713 gr H_2O

   Gef.: 54,52 % C 3,80 % H

   Berechnet für C_{54} H_{46} O_{31};

   54,45 % C 3,86 % H

Hieraus ergibt sich für diesen Körper die Formel (Ac. = Acetylrest)



also eines vollständig, d. h. in sämtlichen Hydroxylen, acetylierten äußeren Anhydrids.

Eigenschaften: Die Substanz stellt ein weißes Pulver dar, bestehend aus vierseitigen, mikroskopisch kleinen, farblosen Prismen. In vollständig trockenem Zustande wird sie sehr leicht elektrisch. Sie löst sich gewöhnlicher Temperatur sehr schwer in Alkalien, in der Wärme leicht; in Karbonaten erst beim Erhitzen. Die Lösungen färben sich an der Luft braun. In heißem Wasser schwerlöslich, schwerlöslich auch in heißem Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol, Toluol, Ligroin. Chloroform. Leichtlöslich in heißem Aceton, Eisessig und Pyridin. Löst sich leicht in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe unter Entwicklung von SO_2 Schmilzt unter Bräunung bei 269°.

Acetylierungsversuche in verdünnter Lösung (als Lösungsmittel wurde Aceton oder Eisessig verwendet) ergaben keinen niedriger acetylierten Körper, sondern sofort das höchst acetylierte Anhydrid, wie durch die Eigenschaften des Acetylproduktes sofort festgestellt werden konnte. Schmelzpunkt des dabei erhaltenen Acetylproduktes nach zweimaligen Umkrystallisieren aus Eisessig: 269°.

Der gleiche Körper wurde erhalten bei einer Acetylierung des Anhydrids der leichtlöslichen Säure mittels Essigsäureanhydrid (Schmp. 269,5°)

Zur weiteren Feststellung des Aufbaues dieses Acetylkörpers wurden Verseifungsversuche ausgeführt.

1. 1 gr Acetylkörper wurde mit 25 gr konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in Lösung gebracht. Eine Grünfärbung der Lösung, die bereits unter dem Einfluß der Reaktionswärme entstehen kann, wurde möglichst unterdrückt durch Kühlung mit kaltem Wasser. Es wurde dann unter Kühlung die Lösung in kaltes Wasser eingerührt und längere Zeit (2 Tage) stehen gelassen. Es hatte sich mittlerweile ein krystallinischer Niederschlag gebildet, der aus heißem Wasser umkrystallisiert und bei 105° getrocknet wurde.

Eine Analyse ergab:

0,1775 gr. Substanz gaben 0,3336 gr CO_2 und 0,0521 gr H_2O

Gef. 51,26% C 3,28% H

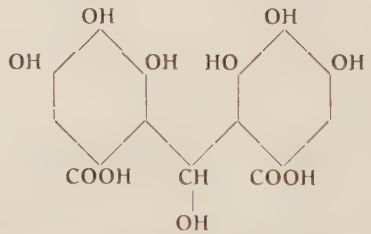
Berechnet für leichtlösliche Säure, $C_{15} H_{12} O_{10}$:

51,13% C 3,41% H

Es entsteht also durch diese Verseifung der Acetylverbindung wieder leichtlösliche Methylendigallussäure. Das gleiche Resultat ergab eine Verseifung dieses Körpers mit Salzsäure in Acetonlösung.

Monomethylester der leichtlöslichen Säure.

Verschiedene Versuche, diese Säure nach den für solche Körper gebräuchlichen Methoden zu verestern. mißlangen. Doch wurde bei Versuchen, die analog einer Vorschrift für Darstellung von Gallussäuremethylester nach D. R. P: 45768[1]) ausgeführt wurden, eine geringe Menge eines in kurzen, flachen Prismen krystallisierenden Körpers erhalten. Der größte Teil der Säure wird aber dabei in das unter dem folgenden Kapitel „Oxydation der leichtlöslichen Methylendigallussäure“ näher beschriebene Carbinol



übergeführt, wahrscheinlich durch die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffes, da die geringe Menge Schwefelsäure, welche zur Veresterung nach dem angewandten Verfahren zugesetzt wird, nicht ausreicht, die Säure zu oxydieren.

7 gr bei 105° getrockneten leichtlöslichen Säure wurden in 50 ccm Methylalkohol in Lösung gebracht und

[1]) Friedl. Teerfarbenfabr. Jahrgang 1888. S. 168.

dann 3 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugegeben und am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die Lösung, die anfangs rötlich gefärbt ist, färbt sich während eines vierstündigen Siedens allmählig grün. Beim Erkalten erscheint die rötliche Färbung wieder, dabei scheidet sich eine kleine Menge grau gefärbter kleiner Prismen ab, die abgesaugt wurden, mit Wasser ausgewaschen und aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert wurden. Bei 105° getrocknet. Ausbeute 1,4 gr.

Analyse:

1. 0,1677 gr Substanz gaben 0,3220 gr CO_2 und 0,0564 gr H_2O
   Gef.: 52,37% C 3,76% H
2. 0,1849 gr Substanz gaben 0,3558 gr CO_2 und 0,0620 gr H_2O
   Gef.: 52,48% C 3,75% H

Berechnet für C_{16} H_{14} O_{10}
52,46% C 3,82% H

Beim Erhitzen dieses Körpers mit wenig verdünnter Salzsäure entsteht das Anhydrid der leichtlöslichen Säure, welches durch seine Krystallform erkannt wurde. Beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid wurde das Acetylderivat des Anhydrids der leichtlöslichen Säure (Schmelzpunkt 270° siehe S. 73) erhalten.

Aus obigen Analysenresultaten und den chemischen Eigenschaften geht hervor, daß der vorliegende Körper der Monomethylester der leichtlöslichen Methylendigallussäure war.

Eigenschaften: Flache, sehr kleine, farblose Prismen. Schmelzen unter Verkohlung über 225°. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in heißem Alkohol und Methylalkohol. Schwerlöslich in Aether. Unlöslich in Benzol. Die Krystalle lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv gelbgrüner Farbe; in Alkalien braun, in deren Karbonaten gelb.

Von der von den oben erhaltenen grauen, noch verunreinigten Krystallen des Monomethylesters beim

Filtrieren restierenden roten Lösung wurde der Methylalkohol auf dem Wasserbade abdestiliert. Die zurückgebliebene, dunkelbraun gefärbte Masse wurde mit Wasser aufgeschlämmt, abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen. Es gelang nicht, die Masse durch Krystallisation rein zu erhalten, obwohl sie in Alkohol und Aceton löslich ist. Deshalb wurde die Substanz so, ohne weiter gereinigt zu sein, auf Ton abgepreßt und, da sie sich als sehr hygroskopisch erwies, bei 120° getrocknet. Erst nach vierstündigen Erhitzen auf diese Temperatur trat Gewichtskonstanz ein.

Zwei Analysen ergaben die Werte:

1. 0,2000 gr Substanz gaben 0,3599 gr CO_2 und 0,0565 gr H_2O
   Gef.: 49,08% C 3,16% H
2. 0,2022 gr Substanz gaben 0,3643 gr CO_2 und 0,0560 gr H_2O
   Gef.: 49,14% C 3,10% H

Diese Analysen kommen am nächsten den theoretischen Werten der Formel: $C_{15}\ H_{12}\ O_{11}$.

Berechnet 48,91 % C 3,25 % H

Dieser Körper besteht in trockenem Zustande aus einem schwarzen, amorphen Pulver, das sich mit grünbrauner Farbe in Alkalikarbonat löst. Die Lösung in Ätzalkalien ist ebenso gefärbt, nur färbt sie sich rasch braun an der Luft. Etwas löslich in heißem Wasser. In heißem Alkohol, Methylalkohol und Aceton ziemlich leicht löslich; unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin. Beim Erhitzen verkohlt diese Substanz ohne zu schmelzen. Sie ist sehr hygroskopisch.

Diese Eigenschaften des Körpers decken sich ziemlich mit den Beobachtungen an dem im nächsten Kapitel beschriebenen Carbinol. Auch die Analysen rechtfertigen die Annahme, daß dieses Carbinol vorlag.

Oxydation der leichtlösl. Methylendigallussäure.

Oxydationsversuche, bei welchen nitrose Säure als Oxydationsmittel angewandt wurde, ergaben kein Resultat, indem aus der konzentriert schwefelsauren Lösung sich das mit roter Farbe in Lösung befindliche Oxydationsprodukt nicht isolieren ließ. Beim Eingießen in Wasser entsteht eine gelbe Lösung unter Stickstoffentwicklung. Dagegen konnte ein Oxydationsprodukt der Säure sowohl aus der schwefelsauren Lösung für sich, wie auch nach Behandlung mit einer Lösung von Ammoniumpersulfat abgeschieden werden.

5 gr leichtlösliche Methylendigallussäure wurden in 80 gr konzentrierter Schwefelsäure gelöst; dabei erwärmt sich das Gemisch von selbst ein wenig. Die Lösung geht rasch von gelb in gelbgrün, grün und blaugrün über während des vorsichtigen Erwärmens auf dem Wasserbade bis auf 50°. Dabei findet Entwicklung von SO_2 statt, was bereits auf einen Oxydationsvorgang hinweist. Die blaugrüne Lösung wurde nach dem Erkalten unter Kühlung in 500 ccm Wasser eingerührt. Es scheiden sich dabei gelblichweiß gefärbte, dichte Flocken aus, die beim Stehen an der Luft in kurzer Zeit sich dunkler bis tief schmutziggrün färben. Es gelang, diese Verfärbung des sich ausscheidenden Produktes ziemlich gut hintanzuhalten, indem dem Wasser vorher 50 ccm wässerige SO_2-Lösung zugesetzt wurden. Die ausgeschiedenen Flocken wurden abgesaugt, auf Ton abgepresst und aus Alkohol umkrystallisiert. Auf diese Weise wurde die Substanz in undeutlich gestalteten, mikroskopisch kleinen, dunkelbraun gefärbten Krystallen erhalten, die nochmals mit Tierkohle aus Alkohol krystallisiert und im Exsikkator über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet wurden.

Ausbeute: 1,8 gr

Analyse:

1. 0,1826 gr Substanz gaben 0,3266 gr CO_2 und 0,0555 gr H_2O

   Gef.: 48,78 % C 3,40 % H

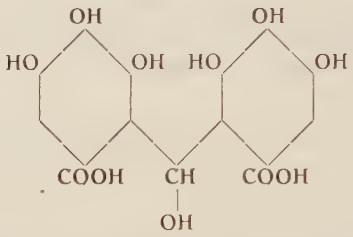
2. 0,1727 gr Substanz gaben 0,3094 gr CO_2 und 0,0528 gr H_2O

Gef.: 48,86 % C 3,42 % H

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_{11}$

48,91 % C 3,25 % H

Daraus ergibt, dass der erhaltene Körper Hexaoxybenzhydroldikarbonsäure



ist, was ja schon aus dem Auftreten von SO_2 beim Lösen in Schwefelsäure gefolgert werden konnte.

Eigenschaften: Die Substanz stellt ein gelblichweißes Pulver vor, das sich an der Luft und beim Trocknen bei höherer Temperatur ziemlich rasch dunkler färbt. Dabei wird es amorph; wahrscheinlich enthält es Krystallwasser. Schließlich wird die Färbung dunkelbraun bis schwarz. Es ist in Wasser sehr schwerlöslich mit schmutzig grüngelber Farbe, in Alkohol und Aceton in der Wärme ziemlich leichtlöslich mit bräunlicher Farbe. Unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin. In Aetzalkalien löst es sich leicht mit schmutziggrüner Farbe, die an der Luft rasch in braun übergeht. In Alkalikarbonat mit grüner Farbe löslich. Ebenso in Pyridin und Eisessig. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich ebenfalls grün; beim Verdünnen mit Wasser fällt der Körper nicht sofort aus, sondern erst nach Zusatz von ungefähr dem der angewendeten Schwefelsäure gleichen Gewicht Wasser beginnt die Fällung. Auch die Lösung in verdünnter Schwefelsäure ist grün. Beim Erhitzen zersetzt es sich ohne zu schmelzen.

Dieser Körper konnte nur in seiner schwefelsauren

Lösung mit Ammoniumpersulfat, gelöst in verdünnter Schwefelsäure, weiter oxydiert werden.

Eine, wie oben beschrieben, hergestellte schwefelsaure Lösung von 5 gr leichtlöslicher Säure wurde nach Eintreten der blaugrünen Färbung unter guter Kühlung (bei ungefähr 5°) mit einer Lösung von 3 gr Ammoniumpersulfat in 25 gr verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) versetzt. Die blaugrüne Lösung färbt sich wieder mehr grün und geht dann über braun in orangerot über. Nun wurde die Lösung in kaltes Wasser eingegossen, wobei dichte, dunkelviolettgefärbte, flockige Massen ausfielen. Diese wurden abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und, da sie sich durch Umkrystallisieren nicht gut reinigen ließen, nochmals in reiner konzentrierter Schwefelsäure gelöst, mit Wasser wieder ausgefällt und ausgewaschen, auf Ton abgepreßt und bei 110° getrocknet.

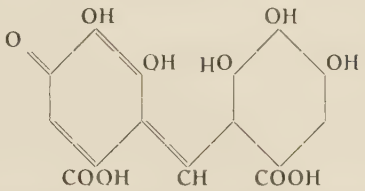
Ausbeute: 3 gr.

Analyse:

1. 0,1651 gr Substanz gaben 0,3110 gr CO_2 und 0,0443 gr H_2O
   Gef: 51,37% C 3,00% H
2. 0,1646 gr Substanz gaben 0,3096 gr CO_2 und 0,0438 gr H_2O
   Gef: 51,30% C 2,98% H

Berechnet für $C_{15} H_{10} O_{10}$
51,43% C 2,86% H

Hiernach ist der Körper das dem Formopyrogallaurin[1]) analog konstituierte Oxydationsprodukt der Methylendigallussäure, das Formogallaurin:



Daß dieser Körper vorliegt, beweisen auch seine Eigen-

[1]) Kahl, Ber d, D. Ch. Ges. B. XXXI. 145.

schaften, in denen er dem entsprechenden aus Pyrogallol hergestellten Körper, dem Formopyrogallaurin sehr ähnlich ist,

Formopyrogallaurin besteht aus einer dunkelbraunen bis schwarzen amorphen Substanz, die sich mit rotbrauner Farbe in Alkalien und in konzentrierter Schwefelsäure löst.

Das Formogallaurin besteht aus einem amorphen, schwarzen, glänzenden Pulver, das sehr fein verteilt violett gefärbt ist. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Schwerlöslich in heißem Wasser, Alkohol und Methylalkohol, leichter in Aceton. Unlöslich in Aether, Chloroform, Ligroin, Benzol, Toluol. Löslich in konzentrierter Schwefelsäure mit braunroter Farbe. In Alkalien mit brauner Farbe, ebenso in Alkalikarbonaten, Ammoniak und Pyridin. Beim Versetzen dieser Lösungen mit Säure fällt Formogallaurin in voluminösen, braunen Flocken wieder aus. In Eisessig löslich mit braunroter Farbe. Aus seiner alkalischen Lösung fällen Schwermetallsalze braune bis dunkelbraun gefärbte Lacke. Es gelang nicht ein ähnliches, salzartiges Anlagerungsprodukt von H_2SO_4 an diesen Körper, ähnlich wie bei der Trioxyfluorondikarbonsäure, herzustellen, was wohl als Beweis dafür angesehen werden darf, daß in diesem Körper die Sauerstoffbrücke, der Oxoniumsauerstoff, fehlt. Im Zusammenhang mit der schon eingangs erwähnten Tatsache, daß alle Polyoxydiphenylmethane mit zwei o-ständigen Hydroxylgruppen (bezogen auf die CH_2-Gruppe) und Hydroxylgruppen in p-Stellung zur CH_2-Gruppe Fluorone, bezw. Xanthenabkömmlinge bilden, ist das Nichtauftreten dieses Sauerstoffs ein Anzeichen dafür, daß wohl in der leichtlöslichen Methylendigallussäure eine oder beide der in o-Stellung zur CH_2-Gruppe zu erwartenden Hydroxylgruppen ihren Platz gewechselt haben mit dem zu ihnen p-ständigen H-Atom.

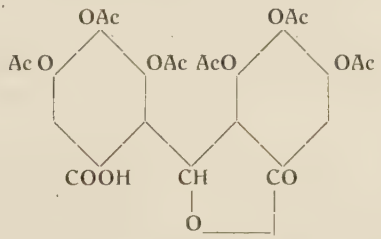
Acetylierung: 2 gr Formogallaurin wurden mit 20 gr Essigsäureanhydrid und 0,5 gr wasserfreiem Natrium-

acetat 6h lang am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten mit 30 gr Methylalkohol versetzt, kurze Zeit erhitzt und dann das gebildete Methylacetat abdestilliert, Der feste Rückstand wurde mit Wasser kurz aufgekocht, abgesaugt und nach dem Auswaschen mit Wasser wiederholt unter Zusatz von Tierkohle aus Alkohol umkrystallisiert. Bei 110° getrocknet. Ausbeute: 1,4 gr

Analyse:

1. 0,1810 gr Substanz gaben 0,3568 gr CO_2 und 0,0604 gr H_2O
   Gef: 53,76% C 3,73% H
2. 0,1947 gr Substanz gaben 0,3832 gr CO_2 und 0,0644 gr H_2O
   Gef: 53,68% C 3,70% H
   Berechnet für $C_{27}H_{22}O_{16}$:
   53,82% C 3,65% H

Nach diesen Analysen ist der Acetylkörper des Formogallaurins ganz ähnlich konstituiert wie der der Trioxyfluorondikarbonsäure, in dem wie dort der Acetylkörper eines Anhydrids des entsprechenden Carbinols entstanden ist (Ac=Acetylrest).



Dieser Körper besteht aus farblosen, mikroskopisch kleinen Prismen; wird in trockenem Zustande leicht elektrisch; färbt sich am Licht allmählich dunkler. In Wasser unlöslich, in heißem Alkohol und Aceton ziemlich leicht löslich. In Aether, Ligroin, Chloroform und Benzol unlöslich. In Schwefelsäure mit gelber Farbe, die rasch in braunrot übergeht. In Alkalien und Alkalikarbonaten beim Erwärmen löslich mit brauner Farbe. Schmilzt unter Braunfärbung bei 198°.

Versuche, das Formogallaurin zu reduzieren, ergaben so schlechte Resultate, daß es unmöglich war, größere Mengen des Reduktionsproduktes, das braun gefärbt war, in reinem Zustande herzustellen.

Es wurde Formogallaurin mit Zinkstaub und Natronlauge reduziert, bei einem andern Versuch mit Essigsäure und Zinkstaub. Die Ausbeuten waren immer sehr gering. Es fielen aus den Lösungen beim Ansäuern, bezw. vorsichtigem Neutralisieren geringe Mengen brauner, amorpher Massen aus, die sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol noch wesentlich veringerten Die Lösung in Alkohol war braun gefärbt. In Schwefelsäure und in Alkalien war das Reduktionsprodukt mit grüner Farbe löslich.

Diese Eigenschaften des Reduktionsproduktes legen die Vermutung nahe, daß in diesem Körper wohl Hexaoxybenzhydroldikarbonsäure vorlag.

Bromierung unter zugleich verlaufender Oxydation der leichtlöslichen Säure.

15 gr leichtlösliche Säure wurden mit 50 gr Eisessig und 7,5 gr Brom zum Sieden erhitzt und dann allmählich noch 5 gr Brom zugegeben bis eine tief blutrote Lösung entstand. Krystalle eines Anlagerungsproduktes von HBr an den entstandenen Körper (siehe S. 83) schieden sich beim Erkalten der Lösung nicht aus, auch nicht beim Abkühlen mit Eis oder beim vorsichtigen Zusatz von Wasser. Dagegen schied sich bei Zugabe von dem dreifachen Volumen Wasser ein dunkelbraun gefärbter, flockiger Niederschlag aus. Dieser wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, abgepreßt und wegen der Unmöglichkeit, den Körper durch Umkrystallisieren rein zu erhalten, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt. Dann auf Ton abgepreßt und bei 110° getrocknet. Ausbeute: 5,0 gr.

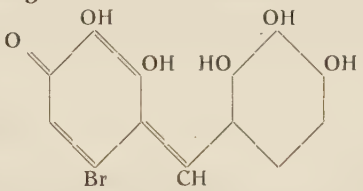
Aus der farblosen Lösung, die nach dem Ausfüllen des Körpers mit Wasser und Abfiltrieren zurückblieb,

schieden sich beim Einengen auf dem Wasserbade derbe, farblose, Krystalle ab, die sich durch ihre chemischen Eigenschaften und durch Herstellung eines Calciumsalzes und Ca-Bestimmung darin als Oxalsäure erwiesen.

Analyse des Bromierungsproduktes:

1. 0,1940 gr Substanz gaben 0,3244 gr CO_2 und 0,0442 gr H_2O
   Gef: 45,60% C 2,55% H
2. 0,1845 gr Substanz gaben 0,3100 gr CO_2 und 0,0411 gr H_2O
   Gef: 45,82% C 2,49% H
   Berechnet für $C_{13} H_9 O_6 Br$:
   45,75% C 2,64% H
3. Eine Br-Bestimmung ergab aus 0,2160 gr Substanz 0,1186 gr Ag Br=23,37% Br
   Berechnet für $C_{13} H_9 O_6 Br$: 23,46% Br

Diesen Analysen zufolge ist das Bromierungsprodukt der leichtlöslichen Säure analog dem der schwerlöslichen Säure zusammengesetzt, in dem einerseits Oxydation eingetreten ist bei der Bromierung, andererseits CO_2-Abspaltung. Der Körper ist ein Monobromformopyrogallaurin von folgender Konstitution:



Es wurde wie beim Trioxybromfluoron die Annahme gemacht, daß das Brom in den chinoiden Kern eingetreten ist.

Eigenschaften: Das Bromformopyrogallaurin besteht aus einem amorphen, schwarzen, glänzenden Pulver, das sich beim Erhitzen unter Verkohlung zersetzt, ohne zu schmelzen. In Wasser ist es in der Hitze schwerlöslich, in heißem Alkohol und Aceton leichter löslich. Unlöslich in Aether, Chloroform, Ligroin, Benzol. Leichtlöslich mit violetter Farbe in Alkalien, die an der Luft

allmählig in braun übergeht. In Alkalikarbonaten und Pyridin mit blauroter Farbe löslich. In heißem Eisessig löslich mit roter Farbe.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich dieser Körper mit roter Farbe. Ein Anlagerungsprodukt von Schwefelsäure an diesen Körper konnte nicht erhalten werden, was als Beweis dafür gelten kann, daß in diesem Körper der Oxoniumsauerstoff fehlt. Aus der schwefelsauren Lösung konnte das Bromformopyrogallaurin wieder mit viel Wasser in Form dunkelbrauner Flocken ausgefällt werden. Von nitroser Säure wurde es in schwefelsaurer Lösung unter Bildung gelber Zersetzungsprodukte zerstört.

Acetylverbindung:

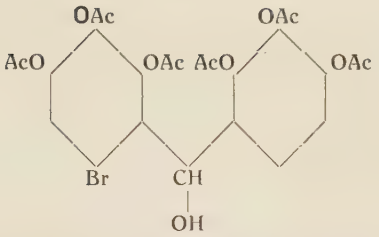
2 gr Bromformopyrogallaurin wurden in 20 gr Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wenig wasserfreiem Natriumacetat 4h lang am Rückflußkühler erhitzt. Dann erkalten lassen, mit 30 gr Methylalkohol versetzt und nach kurzem Erhitzen am Rückflußkühler das gebildete Methylacetat abdestilliert. Der bräunlich gefärbte Rückstand mit Wasser kurz aufgekocht, abfiltriert, ausgewaschen mit Wasser und aus Alkohol umkrystallisiert unter Zusatz von Tierkohle. Bei 110° getrocknet. Ausbeute: 1,6 gr.

Analyse:

1. 0,1847 gr Substanz gaben 0.3334 gr CO_2 und 0,0639 gr H_2O
   Gef: 49,23% C 3,87% H
2. 0,1965 gr Substanz gaben bei einer Br Bestimmung nach Carius 0,0602 gr AgBr= 13,04% Br
   Berechnet für $C_{25} H_{23} O_{13} Br$:
   49,10% C 3,76% H 13,09% Br

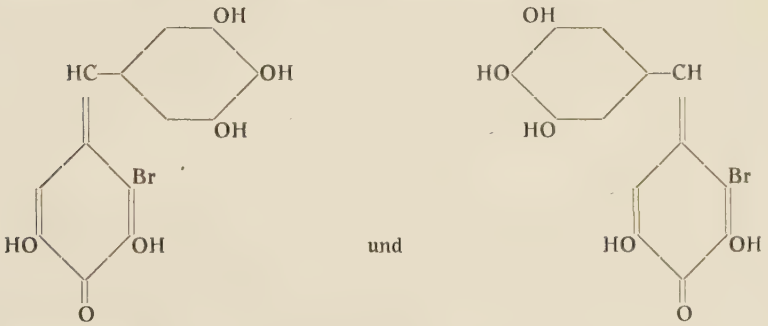
Aus obigen Analysenwerten ergibt sich, daß der vorliegende Körper das sechsfach acetylierte Bromhexaoxybenzhydrol ist (Ac = Acetylrest):

Das Acetyl-Bromhexaoxybenzhydrol besteht aus undeutlich ausgebildeten, mikroskopischen, farblosen



Prismen, die am Licht sich allmählig bräunen. Schmp.: 162° unter Verkohlung. Unlöslich in Wasser. Ziemlich leichtlöslich in heißem Alkohol, Aceton und Methylalkohol. Leichtlöslich in Eisessig. Unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin. In Alkalien und deren Karbonaten beim Erwärmen mit brauner Farbe löslich. In Schwefelsäure mit roter Farbe.

Es lag die Vermutung nahe, daß von dem Bromformopyrogallaurin zwei stereoisomere Formen



existieren.

Zur eventuellen Auffindung dieser Formen wurde eine Cinchoninverbindung dieses Körpers hergestellt.

0,5 gr Bromformopyrogallaurin wurden zu einer siedenden Lösung von 0,5 gr Cinchoninbase in 50 ccm Alkohol zugegeben. Es löste sich darin nur zum Teil mit blauroter Farbe auf. Es wurde nochmals 0,4 gr Cinchonin zugegeben, so daß alles Aurin in Lösung ging. Die Lösung wurde nach dem Erkalten mit Wasser versetzt bis zur Abscheidung eines violetten, flockigen Niederschlages. Dieser wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert.

Das wässerige Filtrat von dem violett gefärbten Cinchoninsalz des Aurins war gleichfalls violett gefärbt. Selbst bei starker Verdünnung mit Wasser fiel nichts der Lösung. Nach dem Abdestillieren des Alkohols aus der Lösung blieb ebenfals die Lösung violett gefärbt. Beim Eindämpfen der wässerigen Lösung färbte sie sich allmählig braun. Es schied sich nach starker Concentration eine ganz geringe Menge brauner Flocken ab.

Im Gegensatz zu dem in dieser Lösung befindlichen Körper ist der ausgefällte Körper, der nach dem Umkrystallisieren aus hellviolett gefärbten, seideglänzenden, mikroskopisch kleinen Prismen besteht, fast unlöslich in heißem Wasser, in kaltem vollständig unlöslich. In heißem Alkohol ziemlich leicht, ebenso in Aceton.

Eine Br-Bestimmung nach Carius ergab in diesem Körper aus 0,1956 gr Substanz 0,0392 gr AgBr=8,53% Br

Berechnet für $C_{13} H_9 O_6 Br . 2 C_{12} H_{22} N_2 O$ 8,61% Br.

Hiernach besteht dieser Körper aus 1 mol Bromformopyrogallaurin verbunden mit 2 mol Cinchonin.

Der Löslichkeitsunterschied in wässeriger Lösung zwischen dem in größerer Menge erhaltenen schwerlöslichen Salz und dem in Wasser leichtlöslichen Teil der Verbindung, der nur in sehr geringer Menge vorhanden war, macht es wahrscheinlich, daß hier die beiden Stereoisomere vorlagen.

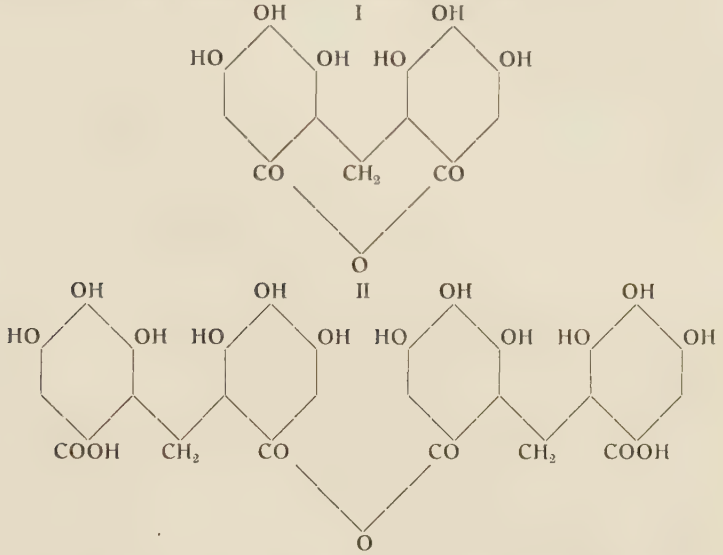
Eine weitere Untersuchung dieses Körpers scheiterte an den geringen Ausbeuten an leichtlöslicher Methylendigallussäure, wie auch an den geringen Ausbeuten an daraus gewonnenen Bromformopyrogallaurin.

Zusammenfassung.

Es erübrigt sich nun noch, die bei den Versuchen erzielten Resultate einander vergleichend gegenüber zu stellen.

1. Wie durch Acetylierung beider Säuren und ihrer Anhydride bewiesen werden konnte, unterscheiden sich

die Anhydride der beiden Säuren dadurch, daß das Anhydrid der schwerlöslichen Säure ein inneres Anhydrid (I) ist, während das der leichtlöschen Säure ein äußeres Anhydrid (II) darstellt. In beiden Fätlen findet die Anhydridbildung zwischen den Carboxylen statt:



2. Beide Säuren bilden vollständig gleich zusammengesetzte Na- und Ba- Salze. Bei den Na-Salzen findet sich der eigentümliche Unterschied, daß das Natrimsalz der schwerlöslichen Säure beim Erwärmen mit Salzsäure oder anderen starken Säuren (Schwefelsäure) unter lebhafter CO_2-Entwicklung zersetzt wird, wobei sich braun gefärbte, leichtlösliche Zersetzungsprodukte bilden. Das der leichtlöslichen Säure dagegen spaltet mit Salzsäure beim Erwärmen die leichtlösliche Säure wieder ab, bezw. bildet deren Anhydrid.

Im Gegensatz zu diesen Na- und Ba-Salzen findet sich in der empirischen Zusammensetzung der basischen Cu-Salze ein wesentlicher Unterschied. Das Kupfersalz der schwerlöslichen Säure enthält 4 Cu (OH)-Reste, das der leichtlöslichen Säure 6 Cu (OH)-Reste. Es ist somit augenscheinlich, daß im Molekül der leichtlöslichen Säure

4 Hydroxyle vorhanden sind, welche stärker negativ wirken als die beiden übrigen; dagegen in dem Molekül der schwerlöslichen nur 2 solche Hydroxyle.

Es liegt hier die Vermutung nahe, daß die Carboxylgruppen und die Anhäufung der Hydroxyle einzelnen Hydroxylen einen stärker sauren Charakter erteilen als den übrigen Hydroxylen. Folglich stünden in der leichtlöslichen Säure 2 Hydroxylgruppen mehr unter diesem acidificierenden Einfluß. Das würde zu dem Schluß führen, daß die gegenseitige Stellung der Hydroxyle und Carboxyle eine andere ist.

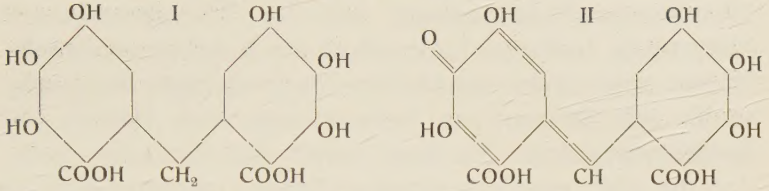
3. Möhlau und Kahl stellten fest, daß alle Polyoxydiphenylmethane, welche zwei Hydroxyle in o-Stellung zum CH_2-Rest enthalten und außerdem in m-Stellung zu diesem Hydroxylen weitere Hydroxyle, Oxyfluorone geben.[1]) Als Beispiel hiefür zitieren die Autoren Methylendiresorcin (Oxyfluoron), Methylendiorcin (Oxytolufluoron), Methylendinaphtoresorcin (Oxynaphtofluoron), Methylendiresorcylsäure (Oxyfluorondikarbonsäure), schwerlösliche krystallinische Methylendigallussäure (Trioxyfluorondikarbonsäure). Dagegen geben andere Polyoxydiphenylmethane sogenannte Formaurine, so Methylendibrenzkatechin (Formobrenzkatechinaurin) und Methylendipyrogallol (Formopyrogallaurin) (siehe Einleitung).

Da nun bei der Oxydation der leichtlöslichen Methylendigallussäure nur die Oxydation zum Aurin stattfindet und keine Bildung eines Fluorons, also die Kondensation zu einem Xanthenkern fehlt, so liegt die Annahme nahe, daß in diesem Körper zwei Hydroxyle, und zwar die beiden o-Stellung zur Methylengruppe befindlichen sich verschoben haben nach einer andern Stellung und an ihre Stelle H-Atome getreten sind, so daß also die Hydroxyle sich in die o-Stellung zur Carboxylgruppe d. h. in p-Stellung zu ihrer vorherigen Stellung getreten sind.

Die Konstitution der leichtlöslichen Säure (I) und des

[1]) Kahl, Ber. d. D. Ch. Ges. B. XXXI, 143.

Formogallaurins (II) wäre sonach



also die einer Methylendipyrogallolkarbonsäure mit der CH_2-Gruppe in o-Stellung zum Carboxyl und die ihres Aurins, des Formopyrogallolkarbonsäureaurins.

Darnach müßte also bei der Bildung der leichtlöslichen Säure eine innere Verschiebung im Molekül der Gallussäure eintreten.

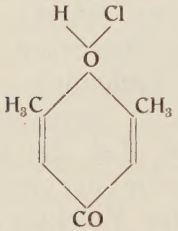
Die Bildung eines Monomethylesters der leichtlöslichen Säure mittels Alkohol und Schwefelsäure, bei welcher Veresterungsmethode nach den bisherigen Erfahrungen ja nur die Carboxylgruppe zugänglich sein kann, leitet in Verbindung mit dem Victor Meyer'schen Veresterungsgesetz zu der Anschauung, daß die Veränderung im Gallussäurerest nur in einem der beiden Gallussäurereste, die an der Bildung des Moleküls der leichtlöslichen Säure teilnahmen, vor sich gegangen ist, d. h. daß sozusagen die Umlagerung nur einseitig stattgefunden habe. Gegen diese Anschauung spricht aber das Nichtvorhandensein eines Anzeichens für eine solche asymmetriesche Umlagerung.

Einen direkten Beweis hierfür zu führen gelang nicht, da das einzige Mittel zur Aufspaltung des Diphenylmethankomplexes, die Kalischmelze, bei allen diesen Körpern infolge der Ueberladung der Körper mit Hydroxylen versagt.

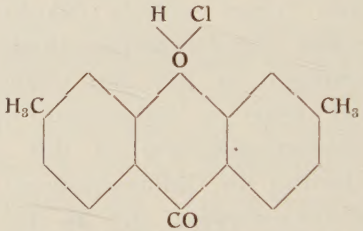
Ob diese Veränderung im Gallussäuremolekül vor der Kondensation mit Formaldehyd oder nach Bildung der schwerlöslichen Säure eintritt, ergab sich aus den eingangs angeführten Versuchen über die Ausbeuten an beiden Säuren nicht mit voller Klarheit, da die Ausbeuten an leichtlöslicher Säure sich nicht deckten mit der Abnahme der Ausbeute an schwerlöslicher Säure.

Eine weitere interessante Erscheinung ist die in der Trioxyfluorondikarbonsäure und im Trioxybromfluoron auftretende basische Eigenschaft des Xanthensauerstoffs. Bisher sind solche salzähnliche Verbindungen des Sauerstoffs mit Säuren nur bekannt von den Pyron- und Xanthenderivaten. Es liegt daher der Gedanke nahe, daß die oben erwähnten beiden Körper tautomer sind, so daß sie sowohl in der Xanthenform wie in der chinoiden Form (Fluoron) existieren. Denn einerseits spricht die Salzbildung für die Formel eines Xanthenderivates, andererseits die Reduktion der Trioxyfluorondikarbonsäure zu Tetraoxyxanthendikarbonsäure für ein Oxyfluoron.

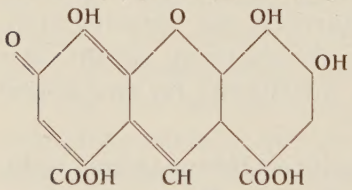
Folgende Formeln veranschaulichen den dargelegten Gedankengang:



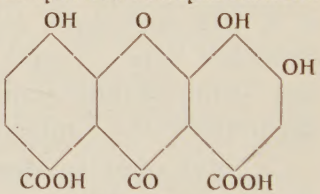
Dimethylpyronhydrochlorid



Dimethylxanthenhydrochlorid

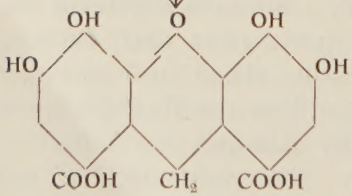


Chinoide Form



Xanthenform

Trioxyfluorondikarbonsäure



Tetraoxyxanthendikarbonsäure.

Das Arbeiten mit allen diesen Körpern wird wesentlich erschwert durch ihre Eigenschaft, unterhalb des Schmelzpunktes zu verkohlen, durch ihre größtenteils geringe Löslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, durch ihre Eigenschaft, sich aus ihren Lösungen oft äußerst fein verteilt auszuscheiden, und dadurch, daß ein Teil von diesen Körpern amorph ist.